ÜBER DIE DARSTELLUNG DEFINIERTER POLYNIOBATE DURCH HYDROLYSE VON NIOBSÄUREPENTAÄTHYLESTER IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

GERT HELLER

aus Berlin

D 188

1963

ÜBER DIE DARSTELLUNG DEFINIERTER POLYNIOBATE DURCH HYDROLYSE VON NIOBSÄUREPENTAÄTHYLESTER IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

GERT HELLER

aus Berlin

D 188

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1.Gutachter Prof.Dr.K.F. Jahr

2.Gutachter Prof.Dr.P.W. Schenk

Tag der mündlichen Prüfung : 21.12.62

Tag der Promotion:

27. FEB. 1963

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Inhalt:

I. Einleitung und Problemstellung..... 1

II. Darstellung des Niobsäurepentaäthylesters..... 5

III. Die Hydrolyse des Niobsäureesters

1) Beschreibung der Apparatur.....10

2) Der Vorgang der Fällung.....13

3) Die neutrale und basische Hydrolyse

a) Herstellung der Ausgangslösung.....15
b) Hydrolyse ohne Basezusatz.....15
c) Hydrolyse in Gegenwart von ß-Naphthylamin.....16
d) Hydrolyse in Gegenwart von Pyridin.....16
e) Hydrolyse in Gegenwart von Urotropin.....17
f) Hydrolyse in Gegenwart von Ammoniak.....18
g) Hydrolyse in Gegenwart von Piperidin.....20
h) Hydrolyse in Gegenwart von Guanidin.....21
i) Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumionen.....21

IV. Analysenergebnisse

1) Analysenmethoden

a) Bestimmung des Niobgehaltes.....24
b) Trennung von Niob und Kalium.....24
c) Bestimmung von Ammoniak und organischen Basen.24
d) Konduktometrische Bestimmungen.....25

2) Analysen der Ausgangsprodukte

a) Analysen von Pyridin.....26
b) Analysen von Guanidiniumcarbonat.....27
c) Analysen von Hexamethylentetramin.....27
d) Analysen von ß-Naphthylamin.....28
e) Analysen von Piperidin.....28

3) Analysen der Fällungsprodukte.....29

4) Ergebnisse der Bestimmungen der Base:Säure-Verhältnisse der Salze.....29

V. Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse.31

1) Darst. der wasserhalt. Lösungsm.-Base-Gemische..32

2) Kontrolle des Wassergehaltes der Lösungen

a) Bestimmung des Wassergehaltes in Chloroform, das Ammoniak oder Pyridin enthält.....32
b) Kontrolle des Wassergehaltes in Dioxan, das Piperidin enthält.....34
c) Bestimmung des Wassergehaltes in alkohol.KOH.35
d) Bestimmung des Wassergehaltes in alkoholischer Guanidinlösung.....35

3) Durchführung der Fällung.....36

4) Wasserverbrauch bei der Hydrolyse
a) Wasserverbrauch beim Ammoniumsalz.....37
b) Wasserverbrauch beim Pyridiniumsalz.....38
c) Wasserverbrauch beim Urotropiniumsalz.....38
d) Wasserverbrauch beim Piperidiniumsalz.....39
e) Wasserverbrauch beim Kaliumsalz.....40

5) Ergebnisse der Bestimmung des Wasserverbrauchs.40
a) Dekapyridinium-ikositetraniobat.....43
b) Pentaurotropinium-enneahydrogen-dodekaniobat.43
c) Hexaammonium-oktahydrogen-dodekaniobat.....43
d) Oktapiperidinium-hexahydrogen-dodekaniobat...44
e) Oktakalium-hexaniobat.....44
f) Guanidiniumpolyniobat.....45

VI. Diskussion der Ergebnisse.....46

VII. Die Bestimmung des Konstitutionswassergehaltes eines polysauren Salzes durch Hydrolyse eines Metallsäureesters; eine kritische Betrachtung....47

VIII. Zusammenfassung.....49

IX. Analysenwerte und Tabellen
a) Analysen des ß-Naphthylaminsalzes.....50
b) Analysen des Pyridiniumsalzes.....51
c) Analysen des Urotropiniumsalzes.....52
d) Analysen des Ammoniumsalzes.....53
e) Analysen des Piperidiniumsalzes.....54
f) Analysen des Guanidiniumsalzes.....55
g) Analysen des Kaliumsalzes.....56

X. Schrifttum.....59

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548012_0063

I. Einleitung und Problemstellung

Das Hydroxid des fünfwertigen Niobs ist, wie die Hydroxide der anderen Elemente der fünften Nebengruppe des Periodensystems, amphoter. Es tritt im stark alkalischen Bereich als Niobatanion, in Schmelzen z.B. als NbO_4^{3-}, und im stark sauren Bereich als Niobylkation NbO^{3+} auf. Dabei überwiegen stark die sauren Eigenschaften. Wie beim Vanadin, dem niederen Homologen des Niobs, bilden sich zwischen dem monomeren Niobation NbO_5^{5-} und dem hochkondensierten Nb_2O_5-Hydrat in einem weiten p_H-Bereich Zwischenprodukte begrenzter Kondensation, also Isopolyanionen. Diese sind beim Niob noch wenig untersucht worden. Dabei beschränkten sich die Untersuchungen bisher fast nur auf die Feststellung des Base:Säure-Verhältnisses der verschiedenen Niobate und Polyniobate.

Dargestellt wurden alle bisher bekannten Polyniobate durch Hydrolyse alkalischer Schmelzen des Niobpentoxids oder durch Lösen von Niobpentoxidhydrat in starken Basen.

Beim Schmelzen von Niobpentoxid oder von Natriummetaniobat $(NaNbO_3)_x$, das durch Glühen äquimolarer Mengen Nb_2O_5 und Na_2CO_3 gewonnen wird, mit Natriumhydroxid in verschiedenen Molverhältnissen unter Variation der Temperatur erhielten V.I.SPITZYN und A.W.LAPITZKI[27] nach anschließendem Auslaugen mit absolutem Alkohol das Natriumholoniobat Na_5NbO_5.

Hieraus gewann A.W.LAPITZKI[15] durch Behandeln mit Wasser nacheinander Salze mit dem Base:Säure-Verhältnis 3:1, 8:6 und 7:6. Er formulierte die Hydrolyseprozesse folgendermaßen (Tabelle 1):

Tabelle 1

NbO_5^{5-}	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NbO_4^{3-}	+	$2\ OH^-$
$6\ NbO_4^{3-}$	+	$5\ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$Nb_6O_{19}^{8-}$	+	$10\ OH^-$
$2\ Nb_6O_{19}^{8-}$	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	$Nb_{12}O_{37}^{14-}$	+	$2\ OH^-$

Neben diesen Salzen werden in der Literatur Salze mit dem Base:Säure-Verhältnis 7:5 beschrieben.

Man kennt also neben den einkernigen Holo- und Orthonio=baten bisher Penta-, Hexa-, Dodeka- und Metaniobate, von denen die letzten nicht in wässriger Lösung, sondern nur durch Glühen darstellbar sind.

Die Kenntnis des Base:Säure-Verhältnisses des Salzes ei=ner Polysäure genügt jedoch noch nicht, etwas über die Zusammensetzung des entsprechenden Ions in wässriger Lö=sung auszusagen. Es müssen ferner die Ionengröße, d.h. der Kondensationsgrad, und der Konstitutionswassergehalt bekannt sein.

Der Konstitutionswassergehalt kann auch in Form des Sauerstoff:Zentralatom-Verhältnisses angegeben werden, da sich jedes Salz einer Polysäure aus basischem Oxid + saurem Oxid + Konstitutionswasser zusammensetzt.

Teilchenzahlbestimmungen an Polyniobaten wurden von M. LEHNE und H.GOETZ[17] durchgeführt. Sie fanden bei kryos=kopischen Untersuchungen monomere und pentamere Teilchen entsprechend den Gleichungen:

$$Nb_2O_5 + 6\ OH^- \rightleftharpoons 2\ NbO_4^{3-} + 3\ H_2O \qquad (1)$$

$$5\ Nb_2O_5 + 14\ OH^- \rightleftharpoons 2\ Nb_5O_{16}^{7-} + 7\ H_2O \qquad (2)$$

Ihre Messungen sollen fortgesetzt werden. Bis jetzt wur=de von ihnen erst ein Teil des Existenzbereiches der Niobationen untersucht.

Fast kein Material existiert in der Literatur über den Konstitutionswassergehalt der Polyniobationen.

Erst in jüngster Zeit untersuchten R.ROHMER und J.E. GUERCHAIS[25] mit Hilfe der Thermogravimetrie Kalium=niobate mit den Base:Säure-Verhältnissen 7:5, 7:6 und 8:6. Sie formulierten das Oktakaliumhexaniobat als $K_8[Nb_5O_{18}(OH)_2] \cdot 8\ H_2O$, das Heptakaliumhexaniobat als $K_7[Nb_6O_{18}(OH)_2H] \cdot 11\ H_2O$ und das Heptakaliumpentaniobat als $K_7[Nb(NbO_4)_4] \cdot 16\ H_2O$. Für das Hexaniobat wird also 1 Mol Konstitutionswasser bzw. das O:Nb-Verhältnis 20:6 angenommen.

Wahrscheinlich kristallisieren die Salze mit den Base:Säure-Verhältnissen 8:6 und 7:5 aus wässrigen Lösungen leicht nebeneinander aus, wie es V.I.SPITZYN und N.N. SCHAWROWA[28] auch bei den Natriumtantalaten 8 $Na_2O \cdot 6\ Ta_2O_5 \cdot 33\ H_2O$ (hexagonale Blättchen) und 7 $Na_2O \cdot 5\ Ta_2O_5 \cdot 22\ H_2O$ (prismatische Nadeln) auf kristallographischem Wege feststellten.

In der vorliegenden Arbeit soll der Konstitutionswassergehalt der Polyniobate mit Hilfe einer kürzlich erstmalig angewandten Methode untersucht werden. K.F.JAHR und J.FUCHS[9] beobachteten anläßlich einer Untersuchung der Polyvanadate, daß sich kristallwasserfreie Salze sämtlicher Polyvanadinsäuren darstellen lassen. Sie entstehen bei der Hydrolyse von Orthovanadinsäureestern mit geringen Wassermengen in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart einer Base als Salzbildner. Das Base:Säure-Verhältnis der gebildeten Salze hängt dabei vorwiegend vom p_K-Wert der betreffenden Base ab und kann demgemäß durch Verwendung von Basen verschiedener Stärke in einem großen Bereich variiert werden.

Der Konstitutionswassergehalt der gebildeten Salze läßt sich, da kein anders gebundenes Wasser vorhanden ist, einfach durch Analyse oder aber, noch genauer, durch Messung des bei der Hydrolyse verbrauchten Wassers bestimmen. Voraussetzung ist hierfür allerdings, daß die Hydrolyse vollständig verläuft, eine Bedingung, die bei der Schwerlöslichkeit der gebildeten Salze im organischen Lösungsmittel praktisch immer erfüllbar ist.

An einem Beispiel sei die Methode näher erläutert: Bei der Hydrolyse von Orthovanadinsäureester in Gegenwart von Acridin durch wasserhaltiges Aceton erhielten K.F.JAHR und J.FUCHS[10] je nach Konzentrationsverhältnissen Vanadate mit den Base:Säure-Verhältnissen 4:10 und 5:10. Der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse betrug 1,8 Mole H_2O pro 1 Vanadin. Der Vorgang ist danach folgendermaßen zu formulieren:

$$10\ R_3VO_4 + 4\ Acr. + 18\ H_2O \rightarrow (Acr.H)_4H_2V_{10}O_{28} + 30\ ROH \quad (3)$$

$$10\ R_3VO_4 + 5\ Acr. + 18\ H_2O \rightarrow (Acr.H)_5HV_{10}O_{28} + 30\ ROH \quad (4)$$

Die Salze enthalten 1 bzw. 1/2 Mol Konstitutionswasser. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die Bestimmungsmethode keine Rückschlüsse auf die Ionengröße erlaubt. Die oben angegebenen Formeln $(Acr.H)_4H_2V_{10}O_{28}$ und $(Acr.H)_5HV_{10}O_{28}$ sind die Mindestformulierungen; die Moleküle könnten ebensogut doppelt so groß sein. Da aber aus Ionengewichtsbestimmungen an wässrigen Vanadatlösungen bekannt ist, daß hier zehnfach aggregierte Teilchen, Dekavanadationen, existieren, besteht keine Veranlassung, die obigen Formeln anzuzweifeln. Man ersieht aber aus dem Beispiel die Notwendigkeit für eine sinnvolle Kombination der Ergebnisse verschiedener Untersuchungsmethoden.

Analog zu der Untersuchung der Polyvanadate soll versucht werden, durch Hydrolyse von Niob(V)säurepentaäthylester in Gegenwart von Basen verschiedener Stärke kristallwasserfreie Polyniobate zu erhalten. Durch Analyse dieser Salze sowie durch Bestimmung des bei der Hydrolyse verbrauchten Wassers soll ihr Konstitutionswassergehalt bestimmt werden. Die Arbeit gliedert sich demgemäß in folgende Abschnitte:

1) Darstellung eines Niobsäureesters
2) Hydrolyse des Niobsäureesters
3) Analyse der Fällungsprodukte
4) Bestimmung des Konstitutionswassergehaltes.

II. Darstellung des Niobsäurepentaäthylesters

Die Darstellung von Niobsäureestern wird bisher nur einmal in der Literatur erwähnt. D.C.BRADLEY, B.N.CHAKRAVARTI und W.WARDLAW[2] konnten durch Umsetzung von Niobpentachlorid mit Alkoholen in benzolischer Lösung verschiedene Ester erhalten. Den daneben entstehenden Chlorwasserstoff fingen sie durch Einleiten von Ammoniakgas als Ammoniumchlorid ab. Da die Autoren keine weiteren Angaben machen, wurde (in einer vorausgegangenen Arbeit[6]) eine genaue Vorschrift für die Darstellung des Esters ausgearbeitet, dessen Handhabung wegen seiner großen Empfindlichkeit besonders gegenüber Luftfeuchtigkeit nicht einfach ist. Ferner wurde eine zweckmässige Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Niobpentachlorid aus Niobpentoxid entwickelt.

Als Ausgangsprodukt stand ein technisches Niobpentoxid+ zur Verfügung. Dieses Produkt enthielt als Nebenbestandteile 0,4 % Ta_2O_5, 0,085 % Fe und 0,008 % TiO_2; der Rückstand nach der Verflüchtigung im Chlorstrom betrug 0,15 %, der Glühverlust 0,3 %.

Es handelt sich um ein hochgeglühtes Nb_2O_5, das daher sehr reaktionsträge ist. Es muß durch einen geeigneten Aufschluß in ein alkalilösliches Produkt umgewandelt werden. Von den verschiedenen Aufschlußmöglichkeiten - mit HF, mit K_2CO_3 und mit $KHSO_4$ - erwies sich der Bisulfataufschluß am zweckmäßigsten:

In einer Platinschale werden 10 g Nb_2O_5 mit 100 g $KHSO_4$ innig vermischt und bis zur vollständigen Klärung der Schmelze erhitzt. Die flüssige Schmelze wird auf eine saubere Keramikplatte ausgegossen und nach dem Erkalten im Mörser zerrieben. Nach der Hydrolyse durch Kochen mit etwa 800 ml destilliertem Wasser wird das Niobpentoxid abfiltriert, in etwa 20 ml 20 %iger Kalilauge unter Kochen aufgelöst und dann mit verdünnter Schwefelsäure

---

+Der Firma Hermann C.STARCK, Goslar, die das Ausgangsprodukt kostenlos zur Verfügung gestellt hat, sei herzlich gedankt.

gefällt (bis zum p_H-Wert 5). Das Nb_2O_5-Hydrat wird abgenutscht, mit heißem Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank bei 20 Torr getrocknet.

Die neu ausgearbeitete Vorschrift für die Darstellung von Niobpentachlorid stützt sich im wesentlichen auf die Darstellungsmethoden von O.RUFF und F.THOMAS[26] sowie von J.WERNET[31]:

Ein normales, 50 cm langes Bombenrohr, das sorgfältig getrocknet werden muß, wird mit 2 g Nb_2O_5-Hydrat und 8 ml chlorgesättigtem Tetrachlorkohlenstoff beschickt und unter Eiskühlung zugeschmolzen. Danach wird es im Bombenofen 6 bis 8 Stunden auf 300°C erhitzt. Bei langsamem Abkühlen kristallisiert das Niobpentachlorid in

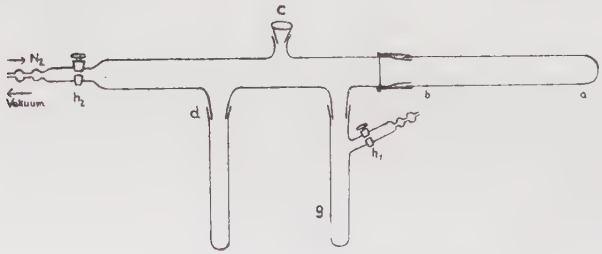


Abb.1 Reinigungssublimation und Abfüllen von $NbCl_5$

gelben Nadeln aus. Man kühlt auf -10°C ab, öffnet das Rohr und entfernt das entstandene Phosgen sowie das überschüssige Chlor durch Erwärmen auf Raumtemperatur. Der überschüssige Tetrachlorkohlenstoff wird erst im Vakuum entfernt, wenn das Bombenrohr in das dafür vorgesehene, aufgeweitete Ende der Apparatur (Abb.1) eingeschoben und mit Hilfe einer übergezogenen Gummimanschette dicht mit dieser verbunden worden ist. Dann läßt man trockenen Stickstoff in die evakuierte Apparatur einströmen. Nach Beseitigung der flüchtigen

Reaktionskomponenten wird das Chlorid unter Stickstoff in den der Apparatur nahen Teil b des Bombenrohres mit freier Flamme vorsichtig sublimiert und dadurch gegebenenfalls vom nicht umgesetzten Oxid bzw. von schwerflüchtigen Hydrolyseprodukten befreit. Im Vakuum wird dann das Chlorid in das Aufbewahrungsgefäß g sublimiert. Um das Chlorid, das sich in anderen Teilen der Apparatur niederschlägt, auch nach g zu überführen, wird die Glasschliffkappe bei c unter leichtem Stickstoff-Überdruck entfernt und an deren Stelle eine auf dem Schliffkern gut sitzende Gummikappe aufgeschoben. In der Durchbohrung der Gummikappe sitzt - mit Glycerin geschmiert - gut gleitend ein kräftiger Glasstab, aus dessen einem Ende eine Schaufel gebildet ist. Mit Hilfe der Schaufel wird das ganze Niobpentachlorid in das Reaktionsgefäß g überführt; darauf wird das Reaktionsgefäß - ebenfalls in strömendem Stickstoff - von der Apparatur abgezogen und mit einem Schliffstopfen verschlossen. Schaufel und Gummikappe werden entfernt und die Schliffkappe c wieder aufgesetzt. Nach Verschluß des Hahnes h_2 kann nun das Bombenrohr mit dem Ansatzstück von der Apparatur abgenommen werden.

Die Schwierigkeiten der Darstellung des Niobsäurepentaäthylesters lassen sich durch Einhalten folgender Vorschrift überwinden:

Eine Suspension von 10 g Niobpentachlorid in 300 ml reinem, über Natriumdraht getrocknetem Benzol wird in einen trockenen 1-l-Vierhalskolben (Abb.2) mit den drei NS 29 a, b und c und dem NS 14,5 für das Thermometer gegeben. Der Schliff a ist für das Einleitungsrohr E mit dem Schliffhahn h_1, der mittelste Schliff b für den KPG-Rührer und der Schliff c für den Druckausgleich über zwei Trockentürme T_1 und T_2 (gefüllt mit wasserfreiem $CaCl_2$ und Natronkalk) bestimmt. Am Schliff c befindet sich außerdem ein Schlifftropftrichter mit Schliffhahn h_2. Unter Eiskühlung, - im Kolben soll nie eine Temperatur über 20°C herrschen, - werden durch den Tropftrichter am Schliff c 40 ml reiner, nach H.LUND

und J.BJERRUM[18] entwässerter Äthylalkohol zugetropft. Unter Rühren löst sich die Suspension mit gelber Farbe vollständig. Die Farbe verschwindet, wenn bei a trok= kenes Ammoniakgas eingeleitet wird. Zum Trocknen muß das Gas nacheinander durch gesättigte Kalilauge sowie über festes Kaliumhydroxid und Natronkalk geleitet wer= den. Die Reaktion ist beendet, wenn aus dem Trockenturm T_2 Ammoniak austritt. Nun wird der Hahn h_1 geschlossen und das Einleitungsrohr E durch einen Druckschlauch mit einer Druckfilternutsche verbunden, die einem Zweihals= kolben von 0,5 Liter Inhalt aufgesetzt ist. Der Zwei=

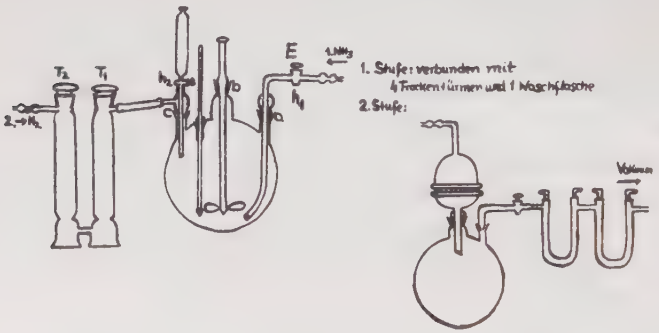


Abb.2 Apparatur zur Darstellung des Niob(V)säurepentaäthylesters

halskolben wird über Trockenrohre mit einer Wasser= strahlpumpe verbunden, und über T_2 wird Stickstoff hin= eingedrückt. Dadurch wird die zu filtrierende Lösung unter einem Stickstoffstrom durch die Nutsche gesaugt und so vom Ammoniumchlorid befreit.

Zur Isolierung des Esters wird die Lösung aus dem Zwei= halskolben kontinuierlich durch Stickstoff in eine kleine Destillationsapparatur gedrückt, und hier werden Benzol und überschüssiger Alkohol im Vakuum verdampft. Zurück bleibt ein gelbes Öl in etwa 85 %iger Ausbeute, das sich bei etwa 230°C zersetzt. Bei einem Vakuum von

5 Torr kann es bei 203°C destilliert werden und ergibt in der Mittelfraktion ein farbloses Öl, das bei längerem Stehen wieder gelb wird. Selbst bei Aufbewahrung im Kühlschrank bei + 4°C bilden sich nach kurzer Zeit in diesem Öl farblose Kristalle des Nioboxidtriäthylesters $NbO(OC_2H_5)_3$. Der Ester ist deshalb nur in Lösung haltbar.

Schon bei Zugabe geringster Spuren von Feuchtigkeit zu einer alkoholischen oder benzolischen Lösung von Niobsäureester tritt eine Fällung von Nioboxidhydrat auf. Darin unterscheidet sich diese Verbindung von den Estern der Vanadinsäuren, deren Lösungen man kleine Wassermengen hinzufügen kann, ohne daß sofort eine Fällung eintritt. Der Grund hierfür liegt darin, daß beim Vanadinester als metastabile Zwischenprodukte bei der Hydrolyse saure Ester kondensierter Vanadinsäuren gebildet werden, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Bei der neutralen Hydrolyse des Niobsäureesters ließen sich keine derartigen Zwischenprodukte erfassen, obwohl sie zweifellos intermediär ebenfalls gebildet werden. Sie sind aber viel instabiler. Es ist wahrscheinlich, daß diese Zwischenprodukte durch Salzbildung mit schwachen Basen stabilisiert werden können (vgl. S.15). Eine exakte Untersuchung der Reaktionsprodukte des Niobsäureäthylesters bei der neutralen und basischen Hydrolyse wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

III. Die Hydrolyse des Niobsäureesters

1. Beschreibung der Apparatur

Für die Untersuchung der Hydrolysevorgänge des Niobsäureesters wurde eine von J.FUCHS[5] entwickelte Apparatur benutzt, die sich bereits beim Studium der Hydrolyse der Vanadinsäureester in Gegenwart von Basen bewährt hatte.

Diese Apparatur (s. Abb.3) gestattet es, alle für die Untersuchung notwendigen Einzeloperationen in gut reproduzierbarer Weise durchzuführen. Eine 1/2-l-Vorratsflasche V_1 enthält eine Lösung des Niobsäurepentaäthylesters in Testbenzin (K_p. 90-100°). Beim Lösen bildet sich,

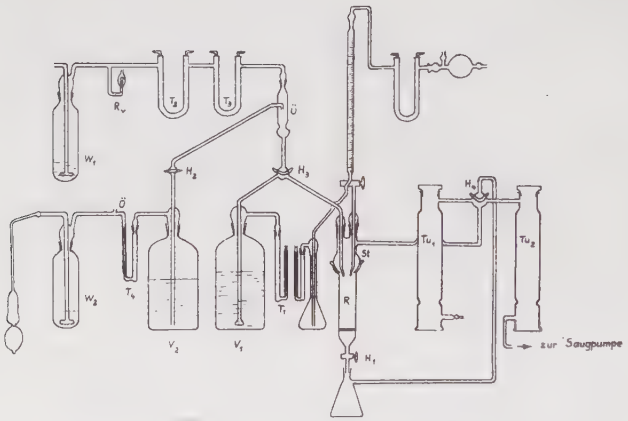


Abb.3 Apparatur zur Hydrolyse des Niobsäureäthylesters

auch wenn das Testbenzin über Natriumdraht getrocknet wird, ein kleiner Niederschlag. Nach eintägigem Stehen wird die Lösung von diesem Niederschlag in die trockene Schliffflasche V_1 abdekantiert und diese an die Apparatur angesetzt. Wegen der großen Wasserempfindlichkeit des Niobsäureesters kann sich auch hier etwas Niobpentoxidhydrat am Boden der Flasche absetzen. Durch die Glasfritte (G 3, ca. 15 mm Ø) in V_1 kann nun durch Saugfiltration über den Dreiweghahn H_3 eine absolut wasserfreie Lösung des Reaktionsgemisches über einen Vorstoß

St in das Reaktionsgefäß R geleitet werden. Der Vorstoß des Reaktionsgefäßes trägt ferner eine Bürette, aus der eine abgemessene Menge eines mit der Base und etwas Wasser versetzten Lösungsmittels in das Gefäß gebracht werden kann. Ein seitlicher Ansatzstutzen führt über den Dreiweghahn H_4 zu den Trockentürmen Tu_1 und Tu_2 und über eine WULFF'sche Flasche zur Saugpumpe. Das durch den Hahn H_1 verschlossene Reaktionsgefäß R, dessen Boden aus einer Fritte (G 4 mit 30 mm Ø) besteht, ist durch ein Kugelschliffpaar mit dem Vorstoß verbunden. Durch den anderen Ansatz des Dreiweghahnes H_3 kann ein Luftstrom durch das Reaktionsgefäß gesaugt werden, der zuvor die Trockenvorlagen W_1, T_2 und T_3 passiert hat. Die Waschflasche W_1 ist mit konzentrierter Schwefelsäure bis über die Fritte gefüllt, in die Trockenrohre T_2 und T_3 wird bis zur Hälfte Magnesiumperchlorat gegeben. Die andere Hälfte enthält Blaugel, um erkennen zu können, wie weit die Trockensubstanz noch brauchbar ist. Das Trockenrohr T_1 ist mit Natronkalk und das Trockenrohr T_4 mit Blaugel gefüllt.

Das 1/2-l-Vorratsgefäß V_2 enthält eine wasserfreie Waschflüssigkeit und ist über den Hahn H_2 mit dem Überlaufgefäß Ü verbunden, das über den Dreiweghahn H_3 zum Reaktionsgefäß R führt. Die Druckluft wird durch die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschvorlage W_2 und durch das mit Blaugel gefüllte Trockenrohr T_4 getrocknet. Die kleine Öffnung Ö wird beim Hinüberdrücken der Waschflüssigkeit mit dem Finger verschlossen. Um ein Hochsteigen der Schwefelsäure in W_1 beim Einspritzen der Waschflüssigkeit in das Reaktionsgefäß zu vermeiden, ist zwischen W_1 und T_2 ein Überdruckventil R_v eingebaut.

Um möglichst sämtliche Kondensationsstufen der Niobationen zu erfassen, ist es nötig, bei der Hydrolyse Basen der verschiedensten Stärke zuzusetzen. Wie schon erwähnt, führt die Hydrolyse ohne Basenzusatz zu einem Niobpentoxidhydrat. Es muß allerdings noch genauer untersucht werden, ob auf diesem Wege eine definierte Niobsäure erhältlich ist.

Vorauszusehen ist nicht, wie stark eine Base sein muß, damit überhaupt eine Salzbildung eintritt. Diese Frage kann nur durch entsprechende Experimente beantwortet werden.

Die stärksten Basen, die für die folgenden Untersuchungen anwendbar sind, sind die Alkalihydroxide. Besser geeignet als die Hydroxide selbst sind ihre Anhydrobasen, die entsprechenden Alkoholate, da die Hydroxide unter Umständen bereits eine größere Wassermenge enthalten, als für die Hydrolyse nötig ist.

Genau untersucht wurde die Hydrolyse des Niobsäurepentaäthylesters mit Wasser sowie in Gegenwart von Kaliumäthylat oder folgender Basen (Tabelle 2):

Tabelle 2
p_K-Werte der Basen[13]

ß-Naphthylamin	9,89
Pyridin	8,77
Urotropin[22]	7,70
Ammoniak	4,75
Piperidin	2,80
Guanidin	0,50

Gewisse Schwierigkeiten macht die Wahl des geeigneten Lösungsmittels. Es müssen folgende Grundbedingungen erfüllt sein:

1) Die Lösungsmittel für den Ester und für die Base müssen miteinander mischbar sein; beim Zusammengeben darf nicht einer der gelösten Stoffe den anderen aussalzen.
2) Das bei der Hydrolyse gebildete Salz muß im Lösungsmittel bzw. im Lösungsmittelgemisch praktisch unlöslich sein, damit die Hydrolyse vollständig verläuft.
3) Eine Wasserbestimmung in dem System Base-Lösungsmittel muß möglich sein, damit der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse ermittelt werden kann.

Um diese Bedingungen einhalten zu können, war es nötig, verschiedene Lösungsmittel anzuwenden. Normalerweise

wird Alkohol geeignet sein. Wenn andere Lösungsmittel benutzt werden, dann werden die Gründe für deren Wahl bei der Besprechung der einzelnen Basen angeführt.

2) Der Vorgang der Fällung

Ein bei 150°C im Trockenschrank getrocknetes und im Exsikkator (Abb.4) über P_2O_5 aufbewahrtes Reaktionsgefäß wird an den gut gefetteten Kugelschliffkern des Vorstoßes St angesetzt. Danach wird das Hahnküken gefettet und der Hahn verschlossen. Um die beim Anbringen des Gefäßes eingedrungene Luftfeuchtigkeit zu entfernen, wird mit Hilfe der Saugpumpe etwa 10 Minuten lang ein trockener Luftstrom durch das Reaktionsgefäß gesaugt. Dabei sind die Hähne H_3 und H_4 so einzustellen, daß die Luft die Waschflasche W_1 sowie die Trockenrohre T_2 und T_3 und die Trockentürme passiert. Nach Umstellen des Dreiweghahnes H_3 wird nun aus

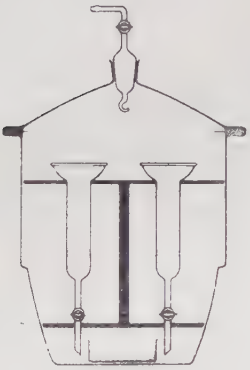


Abb.4 Exsikkator mit Einsatz zum Aufbewahren der Reaktionsgefäße

der Vorratsflasche V_1 eine ausreichende Menge Esterlösung in das Reaktionsgefäß R gesaugt. Die in dem Rohrende zwischen H_3 und R verbleibenden Reste der Esterlösung entfernt man durch Nachströmenlassen von etwas trockener Luft und, nach Abstellen der Saugpumpe, durch Spülen mit etwas Waschflüssigkeit, die mit Hilfe des Gummiballes aus der Vorratsflasche V_2 in das Überlaufgefäß Ü gedrückt wird. Danach wird durch Verbindung des Reaktionsgefäßes R mit den Trockentürmen durch geeignete Stellung des Vierweghahnes H_4 in der Apparatur Druckausgleich geschaffen.

Nun wird mit Hilfe eines Peleusballes die Bürette aus einem 100-ml-Schliffkolben mit dem Lösungsmittel gefüllt, das die Base und wenig Wasser enthält. Die Bürette ist bis zum Hahn kalibriert, um sie völlig entleeren zu können und so zu vermeiden, daß das Lösungsmittel während der nachfolgenden Operationen in das Reaktionsgefäß nachtropft. Das abgemessene Lösungsmittel wird darauf in das Reaktionsgefäß eingelassen, das dabei leicht geschüttelt wird. Nach etwa einer Minute drückt man die Reste des Lösungsmittels, die sich in der Bürette gesammelt haben, mit Hilfe des Peleusballs in das Reaktionsgefäß. Danach wird der Bürettenhahn geschlossen.

Sodann wird nach Öffnen des Hahnes H_1 und Umstellen des Vierweghahnes H_4 die überstehende klare Lösung in eine Saugflasche abgelassen. War der erforderliche Überschuß an Reagenzlösung vorhanden, so tritt infolge der Luftfeuchtigkeit in der Saugflasche eine Trübung auf.

Man versperrt nun alle Verbindungen des Hahnes H_3 und pumpt trockene Waschflüssigkeit mit einem Gummiball bei geöffnetem Hahn H_2 aus der Flasche W_2 in das Überlaufgefäß, wobei man die kleine Öffnung Ö mit dem Finger verschließt.

Zum Auswaschen des Niederschlages in R wird die Flüssigkeit nun über H_3 in das Reaktionsgefäß R gelassen, wobei dieses um den Kugelschliff gedreht und geschwenkt wird, um auch die Glaswände abzuspülen. Dann wird die Waschflüssigkeit abgesaugt und das Waschen noch einmal wiederholt. Danach wird etwa 10 Minuten ein trockener Luftstrom über das Hydrolyseprodukt geleitet. Nun wird die Saugpumpe abgeschaltet, und nach dem Druckausgleich über den Trockenturm Tu_2 wird das Reaktionsgefäß abgenommen und durch ein neues trockenes oder, wenn keine weitere Hydrolyse erfolgen soll, durch eine Kugelschliffkappe ersetzt. Die Fällungsprodukte werden zum Trocknen in Wägegläschen gebracht.

Bei der Hydrolyse mit stark basischen Lösungen (Guanidin, Kaliumäthylat) ist Vorsorge zu treffen, daß kein CO_2 in die Apparatur gelangt, indem vor der Waschflasche W_1 und vor dem 100-ml-Meßkolben Trockenrohre mit Natronkalk angebracht werden.

3) Die neutrale und basische Hydrolyse des Niobsäurepentaäthylesters

a) Herstellung der Ausgangslösung

Als Ausgangslösung wurde für alle folgenden Versuche eine Lösung von ca. 20 g Niobsäurepentaäthylester in 500 ml Testbenzin vom K_p. 90-100°C verwendet, das durch mehrmaliges Hineinpressen von Natriumdraht getrocknet war. Nach Herstellen der Lösung entstand jedesmal ein Niederschlag, da es unmöglich ist, Gefäße und Lösungsmittel völlig wasserfrei zu erhalten. Von diesem Niederschlag wurde nach eintägigem Stehen in die trockene Schliffflasche V_1 abdekantiert und diese an die Apparatur (Abb.3) angesetzt. In die trockene Schliffflasche V_2 kommt für die Hydrolyseversuche b) bis g) absoluter Äther als Waschflüssigkeit. Diäthyläther wurde einige Tage über $CaCl_2$ vorgetrocknet, dann abdekantiert und mehrmals Natriumdraht hineingepreßt. Dann wurde er in das Vorratsgefäß V_2 dekantiert und nochmals Natriumdraht hineingepreßt.

b) Hydrolyse ohne Basezusatz

Beim Fällen des Niobsäureesters mit 96 %igem Alkohol wurden Produkte erhalten, die nach dem Trocknen bei Raumtemperatur zur Konstanz Nb_2O_5-Werte zwischen 80,5 % und 87,4 % ergaben. Diese sehr schwankenden Werte zeigen, daß auch unter diesen Darstellungsbedingungen keine definierten Niobsäuren entstehen. Schon G.F.HÜTTIG und A.KÖNIG[6] hatten bei isobarem Abbau eine kontinuierliche Wasserabgabe der Nb_2O_5-Gele festgestellt; auch A.W.LAPITZKI und Mitarbeiter[16] sowie F.HOLTZBERG und Mitarbeiter[7] konnten mit der Differentialthermoanalyse sowie mit IR- und Röntgenspektren die Formulierungen der Pentaniobsäure $H_7Nb_5O_{16}$ von G.JANDER[11]

und der Orthoniobsäure H_3NbO_4 von P.SÜE[29] nicht bestätigen.

c) Hydrolyse in Gegenwart von ß-Naphthylamin

Für die Hydrolyse des Niobsäureesters in Gegenwart von ß-Naphthylamin wurde eine etwa 5 %ige alkoholische Lösung dieser Base verwendet. Käufliches ß-Naphthylamin (Fa. Merck) wurde in heißem Wasser gelöst und unter Stickstoff durch einen Heißwassertrichter filtriert. Das Filtrat wurde in einem mit Eis gekühlten Becherglas aufgefangen. Die aus dem Filtrat auskristallisierte Base wurde unter Stickstoff in einer Porzellannutsche gesammelt und nach dem Trocknen auf Ton sofort in absolutem Alkohol gelöst, ohne daß Rosafärbung eintrat. Dieser Lösung wurde für die Fällung soviel Wasser zugefügt, daß sie 0,1 % Wasser enthielt. Die erhaltenen Hydrolyseprodukte wurden im Exsikkator über Silikagel-Paraffinschnitzeln (zur Adsorption organischer Lösungsmittel) bei Normaldruck getrocknet. Ihre Analyse (vgl. S. 50) ergab stark schwankende Werte. Der Gehalt an Nb_2O_5 lag zwischen 74,2 und 78,6 %, der vom Baseoxid $(Nap.H)_2O$ zwischen 12,3 und 14,3 %. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Base (p_K = 9,89) noch zu schwach zur Salzbildung ist, eine Annahme, die durch die später zu erörternden Ergebnisse bei der Bestimmung des bei der Hydrolyse verbrauchten Wassers bestätigt wird. Das Hydrolyseprodukt wird bei der Einwirkung von Luftsauerstoff rosa, bei längerem Stehen rot gefärbt. Auch das spricht dafür, daß die Base nicht als Salzbildner gebunden ist.

d) Hydrolyse in Gegenwart von Pyridin

Für die Fällung wurde etwa 5 % Pyridin enthaltendes Chloroform verwendet, das ferner etwa 0,15 % Wasser enthielt. Das käufliche Pyridin (Riedel de Haen) wurde über KOH destilliert und zu wasserfreiem Chloroform gegeben. Bei der Zugabe dieser Lösung zur Esterlösung fiel zunächst kein Niederschlag. War etwa die Hälfte der wasserhaltigen Lösung zugesetzt worden, dann trübte

sich das Reaktionsgemisch, und beim Schütteln flockte ein Niederschlag aus. Die ganze Lösung wurde erst klar, wenn ein ganz geringer Wasserüberschuß erreicht war. Wenn dieser "Klarpunkt" gekommen war, wurde kein wasserhaltiges Lösungsmittel mehr zugesetzt. Nach der üblichen Behandlung wurde der farblose Niederschlag im Exsikkator über Silikagel/Paraffinschnitzeln getrocknet. Trocknen im Vakuum empfiehlt sich nicht, da dann der Pyridingehalt sinkt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß selbst bei einem aus wässriger Lösung gewonnenen kristallwasserhaltigen und somit viel stabileren Pyridiniumpolyvanadat von S.KATZOFF und R.ROSEMAN[12] eine Abgabe von Pyridin beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator beobachtet wurde.

Die Zusammensetzung des bei der Hydrolyse erhaltenen Pyridiniumniobates ist unter Berücksichtigung des oben Dargelegten absolut reproduzierbar und ergab die Werte (s. S. 51) :

78,59 % Nb_2O_5 und 21,47 % $(Py.H)_2O$,

entsprechend dem Base:Säure-Verhältnis 0,412 : 1 = 5 :12. Da sich die Analysenwerte zu 100 % ergänzen, ist das Salz als $5\ (Py.H)_2O \cdot 12\ Nb_2O_5 = (Py.H)_{10}Nb_{24}O_{65}$ zu formulieren.

Eine Bestätigurg für diese Formel bringt noch die später (s. S. 38) beschriebene Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse.

War bei der Hydrolyse noch ein Esterüberschuß vorhanden, so entstanden durchsichtige Produkte, die an der Luft undurchsichtig weiß wurden. Sie enthielten noch Kohlenstoff, wie durch Analysen beim Ammoniumsalz festgestellt wurde, bei dem die Verhältnisse ähnlich liegen. Vermutlich handelt es sich um Halbestersalze einer Polyniobsäure.

e) Hydrolyse in Gegenwart von Urotropin

Da das käufliche Hexamethylentetramin sehr rein war, wie die Analysen zeigen (s. S. 28), wurden die Kügelchen im Mörser zerrieben und in absolutem Alkohol unter Schütteln gelöst und nach der Sättigung (etwa 3,2 g / 100 ml

Alkohol) vom überschüssigen Urotropin abdekantiert. Dann wurden etwa 100 mg = 0,1 % Wasser hinzugegeben. Bei der Hydrolyse des Niobsäureesters mit dieser Lösung erhält man ebenfalls ein farbloses Fällungsprodukt. Auch hier ist eine Verzögerung der Fällung zu beobachten, und auch bei dieser Hydrolyse muß man den "Klarpunkt" erreichen. Nach dem Trocknen im Exsikkator bei Zimmertemperatur ergab die Analyse die Werte (s. S. 52):

60,51 % Nb_2O_5 und 27,63 % $(Ur.H)_2O$,

entsprechend dem Base:Säure-Verhältnis 0,407 : 1.

Das Base:Säure-Verhältnis ist also das gleiche wie beim Pyridiniumsalz. Dennoch läßt sich vorläufig keine Formel angeben, da die Summe der Oxide bei weitem nicht 100 % beträgt und somit noch Konstitutionswasser vorhanden sein kann.

Ein Trocknen im Vakuum ist auch bei diesem Salz nicht angebracht; der Urotropingehalt nahm bei Zuhilfenahme eines Wasserstrahlpumpenvakuums innerhalb von 2 Tagen um 1,8 % (relativ) ab.

f) Hydrolyse in Gegenwart von Ammoniak

Zur Hydrolyse wurde eine Lösung von Ammoniak in Chloroform benutzt, die eine genügende Wassermenge enthielt. Chloroform eignet sich als Lösungsmittel, da es besonders große Mengen Ammoniak aufzunehmen vermag. Die Lösung wurde folgendermaßen dargestellt:
Käufliches Chloroform wurde über $CaCl_2$ am Rückfluß gekocht und dann vom Rückstand abdestilliert. In das so entwässerte Chloroform wurde Ammoniakgas aus einer Bombe über eine Waschflasche mit gesättigter Kalilauge und zwei Trockentürmen mit festem KOH und geglühtem Natronkalk eingeleitet, bis es gesättigt war. 1 l Chloroform enthielt dann etwa 28,2 g = 1,66 Mole NH_3. Zu dieser Lösung wurden etwa 1,15 g bidestilliertes Wasser gegeben. Auch bei dieser Hydrolyse trat die Fällung nur sehr zögernd ein, und es mußte der "Klarpunkt" erreicht werden, um reproduzierbare Werte zu erhalten.

Die erhaltene Substanz wurde im Exsikkator bei Normal-

druck oder beim Anlegen eines Wasserstrahlpumpenvakuums über Silikagel/Paraffinschnitzeln bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Analyse ergab in beiden Fällen einen Gehalt von (s.S. 53):

78,90 % Nb_2O_5 und 7,74 % $(NH_4)_2O$,

entsprechend einem Base:Säure-Verhältnis 0,5007 : 1.

Da die Summe der Oxide noch so weit von 100 % entfernt ist, daß der Rest kaum allein auf Konstitutionswasser entfallen kann, mußte angenommen werden, daß noch organische Lösungsmittel in den Analysenproben vorhanden waren. Eine organische Mikro- C,H-Bestimmung+ ergab C = 3,80 % und H = 3,05 %. Es wurde versucht, dieses eingeschlossene oder angelagerte Lösungsmittel durch schärferes Trocknen zu entfernen. Dies ist jedoch nicht zulässig, da dann bereits Ammoniak von der Substanz abgegeben wird. Nach viertägigem Trocknen bei 56,5°C (Siedetemperatur des Acetons) und 15 Torr über demselben Trockenmittel nahm der $(NH_4)_2O$-Wert um 0,18 % absolut oder 2,3 % relativ ab. Nach sechstägigem Trocknen bei 65°C (Siedetemperatur des Methanols) waren die Werte sogar um über 10 % relativ niedriger, während der Nb_2O_5-Wert entsprechend stieg.

Es wurde versucht, qualitativ das Lösungsmittel zu identifizieren. Von den in Frage kommenden Lösungsmitteln Chloroform, Äther und Testbenzin lassen sich die beiden ersten durch spezifische Reaktionen nachweisen. Chloroform gibt die Isonitrilreaktion: Die Substanz wird in wenig starker Kalilauge gelöst, zwei Tropfen Anilin in alkoholischer Lösung werden hinzugefügt. Nach Erwärmen tritt bei Anwesenheit von Chloroform der Geruch nach Isonitril auf. Die Reaktion ist äußerst empfindlich. Äther läßt sich mit einer Reaktion nach G.DRAGENDORFF[4] nachweisen, mit der auch Alkohol zu erfassen ist: Die Substanz wird in wenig starker Kalilauge gelöst, mit

---

+ Diese Analysen wurden von Frau Dr. FAAHS im Mikrolaboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin gemacht, wofür gedankt sei.

einem Tropfen CS_2 versetzt und 5 Minuten geschüttelt. Dann werden ein bis zwei Tropfen einer 1 %igen Ammonium=molybdat-Lösung zugesetzt, geschüttelt und mit 2n-H_2SO_4 angesäuert. Bei Anwesenheit von Äther erhält man eine braune Fällung, die in Chloroform unlöslich ist; bei Anwesenheit von Alkohol tritt eine violette Fällung ein, die sich in Chloroform löst.

Beim Ammoniumsalz verlief die Isonitrilreaktion negativ. Es wurden nur Spuren von Äther gefunden, der Rest muß Testbenzin sein.

Bei der Untersuchung des Ammoniumsalzes auf röntgenome=trischem Wege erwies sich das Salz als röntgenamorph.

g) Hydrolyse in Gegenwart von Piperidin

Zur Herstellung des Fällungsmittels wurde käufliches Piperidin (Fa. Merck) über eine Fraktionierkolonne de=stilliert, und die Fraktion mit dem Kp. 105-106°C wurde in absolutem Dioxan gelöst. Dioxan wurde als Lösungs=mittel gewählt, weil es infolge seines niedrigen DK-Wer=tes gut als Trägerflüssigkeit zur quantitativen Wasser=bestimmung durch Messung der Dielektrizitätskonstanten dienen kann. Dazu wurde käufliches Dioxan (Riedel de Haen) zweimal mit festem KOH und dann mit elementarem Kalium am Rückfluß erhitzt und jedesmal abdestilliert. Dann wurden, wie sich später ermitteln ließ, 1,24 % Wasser hinzugesetzt und mit absolutem Dioxan auf das Zehnfache verdünnt. Nach Hinzufügen zur Esterlösung fiel ein farbloses Produkt aus. Der Niederschlag bildete sich nur zögernd, aber nach längerem Schütteln wurde die über=stehende Lösung klar. Das Fällungsprodukt konnte bei 20°C und 15 Torr in der Trockenpistole bis zur Gewichtskon=stanz getrocknet werden. Bei erhöhter Temperatur (56,5°C) nahm das Base:Säure-Verhältnis ab.

Die Analyse des bei 20°C getrockneten Produktes ergab (s. S. 54):

66,47 % Nb_2O_5 und 31,27 % $(Pip.H)_2O$,

entsprechend einem Base:Säure-Verhältnis 0,664 : 1.

Die Summe der Oxide beträgt nicht ganz 100 %; der Rest von 2,26 % kann Konstitutionswasser sein.

h) Hydrolyse in Gegenwart von Guanidin

Für die Hydrolyse des Niobsäureesters in Gegenwart von Guanidin wurde eine etwa 5 %ige alkoholische Lösung der Base hergestellt. Zur Darstellung des freien Guanidins wurden nach H.RAMSAY[24] 10 g reines Guanidiniumcarbonat $(CH_5N_3)_2 \cdot H_2CO_3$ in verdünnter, aus 5,67 g 96 %iger H_2SO_4 bereiteter Schwefelsäure gelöst, nach Verdünnen mit Wasser die Schwefelsäure mit Bariumhydroxid (etwa 17,5 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$) quantitativ (am besten durch Tüpfeln feststellbar) ausgefällt und das Filtrat unter 12-15 Torr bis auf ungefähr 10 ml eingeengt. Diese Lösung enthält nach der Berechnung 6,56 g freies Guanidin. Das eingeengte, noch wasserhaltige Produkt wurde in 100 ml absolutem Alkohol gelöst; es ist bekannt[19], daß sich Guanidin zersetzt, wenn ihm das Wasser vollständig entzogen wird.

Diese Lösung wurde zu einer Lösung des Niobsäureesters gegeben, das rasch ausfallende farblose Produkt wurde von der überstehenden klaren Lösung befreit und mit absolutem Alkohol gewaschen. Guanidin löst sich nämlich nicht gut in Äther. Der Niederschlag wurde bei 20°C und 15 Torr in der Trockenpistole bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analysen dieses Salzes (s. S. 55) ergaben:

53,43 % Nb_2O_5 und 37,44 % $(Gu.H)_2O$,

entsprechend einem Base:Säure-Verhältnis 1,368 : 1. Trocknet man bei erhöhter Temperatur (56,5°C), dann nimmt das Base:Säure-Verhältnis ab.

i) Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumionen

Die Fällung von Kaliumniobat wurde mit zwei verschiedenen Stammlösungen vorgenommen.

Lösung I wurde durch Auflösen möglichst carbonatfreier Kaliumhydroxidplätzchen (in stickstoffgefüllter Glovebox zuerst mit destilliertem Wasser, dann mit absolutem Alkohol gewaschen) in absolutem Alkohol dargestellt. Von ungelösten Bestandteilen, wie Kaliumcarbonat und

überschüssigem Kaliumhydroxid, wurde abdekantiert.

Zur Darstellung von Lösung II wurde elementares Kalium in technisch absolutem Alkohol gelöst, die Lösung am Rückfluß gekocht und destilliert. Im Destillat wurde soviel blankes Kaliummetall gelöst, bis die Lösung 5 %ig an Kaliumäthylat war. Von Verunreinigungen wurde abdekantiert.

Beiden Lösungen wurde Wasser zugesetzt (pro 100 ml etwa 100 mg).

Sofort nach Zugabe dieser Lösungen zum Niobsäureester fiel ein farbloser Niederschlag. Die Analyse des Niederschlages ergab unabhängig davon, welche der beiden Lösungen zur Hydrolyse verwendet wurde, einen Gehalt von durchschnittlich (s. S. 56):

61,43 % Nb_2O_5 und 28,60 % K_2O ,

entsprechend einem Base:Säure-Verhältnis 1,314 : 1.

Die Summe der Oxide beträgt 90,03 %. Der Rest von 9,97 % kann unmöglich nur Konstitutionswasser sein.

Eine organische Mikroanalyse[+] des Kaliumniobats ergab 3,2 % C und 3,7 % H. Qualitativ ließen sich weder Alkohol noch Äther nachweisen. Es muß demnach angenommen werden, daß Testbenzin (wahrscheinlich nur einzelne Bestandteile des Testbenzins mit bestimmter Kettenlänge) von dem Salz aufgenommen wird.
Vielleicht liegen ähnliche Verhältnisse wie bei den kürzlich von A.WEISS[30] untersuchten Polyvanadaten mit Schichtstruktur vor, die infolge des großen innerkristallinen Quellungsvermögens organische Stoffe aufnehmen können und dabei eine gewisse Selektivität zeigen.

Die später (s. S. 40) durchgeführte Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse des Niobsäureesters in Gegenwart von Kaliumäthylat zeigt, daß das Salz kein Konstitutionswasser enthält. Da der gefundene Gehalt von

---

[+] Die Analysen wurden von Herrn Dr. PFUNDT im Mikrolaboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Göttingen durchgeführt, wofür herzlich gedankt sei.

3,2 % C einem Gehalt von etwa 4 % Testbenzin entspricht, andererseits aber 10 % Fremdsubstanz gefunden wurden, muß von dem Salz während des Trockenvorganges Wasser aufgenommen worden sein. Offensichtlich besitzt die Verbindung ein derartig hohes Absorptionsvermögen, daß sie aus dem Silikagel Wasser aufnimmt. Dieses verhältnismäßig schwache Trockenmittel wurde verwendet, da die untersuchten Salze (vgl. III, 3, c-h) wegen ihrer hohen Empfindlichkeit keinem schärferen Trockenvorgang ausgesetzt werden durften.

Am Kaliumsalz konnte nun aber untersucht werden, unter welchen Trockenbedingungen der "Rest" von Wasser und Testbenzin abgegeben wird, da bei diesem Salz keine Gefahr besteht, daß sich das Kation verflüchtigt.

665,03 mg der bei Zimmertemperatur in der Trockenpistole über Silikagel im Wasserstrahlpumpenvakuum von 15 Torr getrockneten Substanz wurden unter verschiedenen Bedingungen bis zur Konstanz weiter getrocknet. Dabei wurden folgende Gewichtsverluste festgestellt: bei 65°C in der Trockenpistole bei 15 Torr 33,28 mg = 5,05 %; bei 100°C in der Trockenpistole bei 15 Torr 36,99 mg = 5,56 %; bei 100°C in der Trockenpistole bei 3 Torr 39,03 mg = 5,87 %; bei 250°C im Trockenschrank über P_2O_5 39,27 mg = 5,94 %. Von dem ursprünglichen Rest von 9,97 % blieben also nur noch 4,03 %, die dem stabiler eingeschlossenen Testbenzin zugeordnet werden können.

Die Tatsache, daß Salze, die durch Esterhydrolyse erhalten werden, infolge ihrer großen Oberflächenaktivität imstande sind, Wasser aus einem Trockenmittel zu entziehen, zeigt deutlich, daß es zweckmäßiger ist, den Konstitutionswassergehalt aus dem Wasserverbrauch bei der Hydrolyse zu ermitteln als aus der Differenz 100 % minus Summe (basisches Oxid + saures Oxid + organisches Solvens).

IV. Analysenergebnisse

1. Analysenmethoden

a) Bestimmung des Niobgehaltes

Die Polyniobate mit organischem Kation wurden in einem Porzellantiegel eingewogen und im SIMON-MÜLLER-Ofen 30 Minuten bei 1000°C geglüht. In Testbestimmungen war vorher festgestellt worden, daß das organische Kation beim Glühen vollständig zerstört wird, ohne daß dabei Nb_2O_5 verlorengeht.

b) Trennung von Niob und Kalium

Das Kaliumpolyniobat wurde in wenig Wasser in der Siedehitze gelöst, dann wurde auf 25-30°C abgekühlt und mit 10 %iger Essigsäure tropfenweise das Niobpentoxidhydrat quantitativ gefällt. Auf einen WITT'schen Topf wurde ein Porzellanfiltertiegel A_1 gesetzt, durch den filtriert wurde. Nach dem Waschen mit wenig heißem essigsäurehaltigem Wasser wurde bei 110°C getrocknet und bei 1000°C geglüht.

Das in einem Becherglas aufgefangene Filtrat wurde auf 30-40°C erwärmt, und nach der Vorschrift von P.RAFF und W.BROTZ[23] wurde das Kalium mit einer 1,6 %igen Kalignostlösung aus dem Filtrat gefällt. Man läßt 5 Minuten stehen und filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel A_1. Nach dem Waschen wurde 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

c) Bestimmung von Ammoniak und organischen Basen

Ammoniak und die organischen Basen wurden nach dem Ammoniak-Destillationsverfahren bestimmt. Es wurde eine Mikro-KJELDAHL-Schliffapparatur benutzt. Ammoniak und Pyridin wurden direkt durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und in überschüssiger H_2SO_4 aufgefangen. Die anderen Basen Guanidin, Piperidin, Hexamethylentetramin und ß-Naphthylamin wurden vorher mit einem Selen-Reaktionsgemisch (Fa. Riedel de Haen, enthält 50 % Selen, sowie wasserfreies Na_2SO_4, $HgSO_4$ und $CuSO_4$) in konzentrierter H_2SO_4 reduktiv aufgeschlossen und in Ammonium-

sulfat überführt. Guanidin läßt sich prinzipiell auch ohne Aufschluß bestimmen, da es durch Natronlauge quantitativ zu Ammoniak hydrolysiert wird. Die nach dieser Methode erhaltenen Testergebnisse waren aber nicht so gut wie die Ergebnisse, die nach dem reduktiven Aufschluß des Guanidins erhalten wurden.

d) Konduktometrische Bestimmungen

Die in der Schwefelsäure aufgefangenen und als Salze vorliegenden Basen Ammoniak und Pyridin wurden konduktometrisch mit n/10-Kalilauge titriert. Die kondukto-

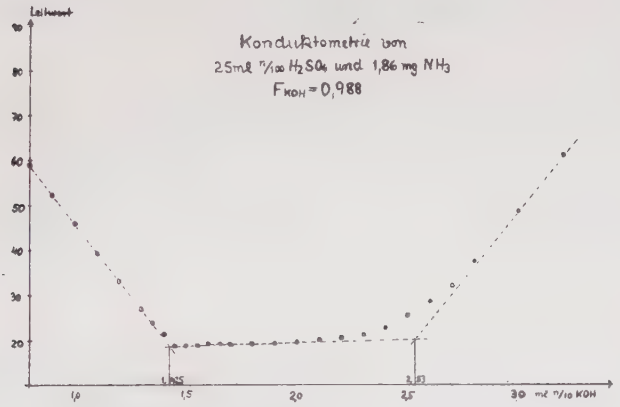


Abb. 5 Konduktometrische Titration von H_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ mit Kalilauge

metrische Bestimmung des Pyridins durch Verdrängungstitration, die auch C.BERTIN[1] in anderem Zusammenhang erprobt hat, erwies sich der üblichen Titration mit Bromphenolblau als Indikator nach S.KATZOFF und R.ROSEMAN[12] weit überlegen. Die Leitfähigkeitstitrationen wurden mit dem Konduktoskop Type E 165 der Firma "Metrohm" durchgeführt. Ein Leitfähigkeitsgefäß von 35 mm Durchmesser mit zwei im Abstand von 30 mm angebrachten platinierten Platinelektroden mit einer Fläche von je 1,5 cm^2 diente als Meßzelle. Die n/10-Kalilauge wurde mit einer 5-ml-Mikrobürette abgemessen, deren zu einer langen

Kapillare ausgezogene Spitze während der Titrationen in die Meßlösung eintauchte. Während der Messung wurde die Lösung gerührt. Die zu bestimmende Lösung aus der Vorlage der KJELDAHL-Apparatur oder die n/100-Schwefel= säure, die zur Einstellung der n/10-Kalilauge benutzt wurde, wurden entsprechend den Dimensionen des Leit= fähigkeitsgefäßes mit bidestilliertem Wasser auf ein Volumen von 35 ml aufgefüllt. Bei diesen Neutralisations-/ Verdrängungstitrationen ergaben sich Kurven wie in Abb. 5

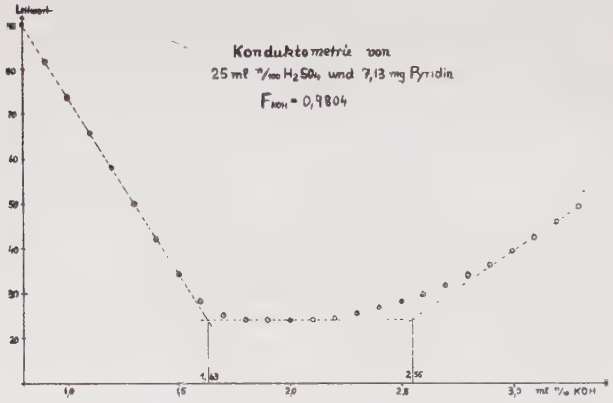


Abb. 6 Konduktometrische Titration von H_2SO_4 und $(Py.H)_2SO_4$ mit Kalilauge

mit Schwefelsäure-Ammoniumsulfat und in Abb. 6 mit Schwefelsäure-Pyridiniumsulfat (Die einzelnen Werte finden sich auf Seite 57).

2. Analysen der Ausgangsprodukte

a) Analysen von Pyridin

Kleine gewogene Glaskölbchen wurden erhitzt, das kurz= fristig auf einem kleinen Uhrglas sich befindende was= serfreie Pyridin in die Kölbchen gesaugt, mit Eis abge= kühlt und die Spitze abgeschmolzen. Dann wurde das ge= füllte Kölbchen nebst Spitze wieder gewogen und so die Einwaage bestimmt. Das Kölbchen wurde unter verdünnter

H_2SO_4 mit bekanntem Gehalt zerdrückt und konduktometrisch bestimmt. 1 ml n/10-KOH ~ 10 ml n/100-H_2SO_4 ~ 7,906 mg Pyridin. Die Rücktitration erfolgte mit n/10-KOH (F = 0,987).

Tabelle 3

Einwaage mg Pyridin	Verbrauch ml n/10-KOH	Gefunden mg Pyridin	% der Theorie
10,62	1,35	10,55	99,4
4,78	0,61	4,77	99,8
2,93	0,37	2,95	101,2
12,29	1,56	12,19	99,2
5,62	0,715	5,57	99,1

b) Analysen von Guanidiniumcarbonat

Guanidiniumcarbonat wurde im KJELDAHL-Kolben 3-4 Stunden aufgeschlossen. Die Rücktitration erfolgte mit n/10-KOH (F = 0,995) mittels eines Mischindikators (Methylenblau und Methylorange). 1 ml n/10-KOH ~ 3,003 mg Guanidiniumcarbonat.

Tabelle 4

Einwaage mg Guanidiniumc.	Verbrauch ml n/10-KOH	Gefunden mg Guanidiniumc.	% der Theorie
41,14	13,64	40,96	99,5
40,60	13,43	40,30	99,3
38,04	12,60	37,81	99,4

c) Analysen von Hexamethylentetramin

Die Rücktitration nach dem Aufschluß und der Destillation erfolgte mit n/10-KOH (F = 0,985) mit Endpunkterkennung durch den Mischindikator. 1 ml n/10-KOH ~ 3,505 mg Urotropin.

Tabelle 5

Einwaage mg Urotropin	Verbrauch ml n/10-KOH	Gefunden mg Urotropin	% der Theorie
15,79	4,60	15,88	100,6
16,69	4,85	16,76	100,4
14,65	4,25	14,67	100,1

d) Analysen von ß-Naphthylamin

Die Schwefelsäure wurde mit n/10-KOH (F = 0,995) kon= duktometrisch zurücktitriert. 1 ml n/10-KOH ~ 14,318 mg Naphthylamin.

Tabelle 6

Einwaage mg ß-Naphth.	Verbrauch ml n/10-KOH	Gefunden mg ß-Naphth.	% der Theorie
6,22	0,435	6,26	100,6
6,61	0,46	6,62	100,1
6,31	0,44	6,33	100,3

e) Analysen von Piperidin

Die Rücktitration erfolgte mit n/10-KOH (F = 0,990) mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung. 1 ml n/10-KOH ~ 8,515 mg.

Tabelle 7

Einwaage mg Piperidin	Verbrauch ml n/10-KOH	Gefunden mg Piperidin	% der Theorie
12,59	1,445	12,43	98,7
13,71	1,58	13,59	99,1
13,78	1,575	13,55	98,3

Die Ergebnisse sämtlicher Analysen des Piperidins lie= gen um etwa 1 % zu niedrig. Das muß wohl darauf zurück= zuführen sein, daß Piperidin durch Destillation schwer rein zu erhalten ist. Es enthält leicht kleine Anteile

von Pyridinderivaten[3], die vom Selenreaktionsgemisch nicht aufgeschlossen und deshalb bei der Analyse nicht miterfaßt werden.

Da nicht festgestellt werden kann, ob diese Verunreinigungen bei den mit Piperidin durchgeführten Reaktionen unverändert zurückbleiben oder aber an der Reaktion teilnehmen, muß bei den später durchgeführten Analysen des Piperidiniumniobats eine mögliche Erhöhung des Gehaltes an Piperidiniumoxid um 1 % relativ berücksichtigt werden.

3) Analysen der Fällungsprodukte

Die Einzelergebnisse der nach den beschriebenen Methoden durchgeführten Analysen der Fällungsprodukte sind auf den Seiten 50 bis 56 zu finden.

4) Ergebnisse der Bestimmungen der Base:Säure-Verhältnisse der Salze

Tabelle 8

Base	p_K-Wert	Base:Säure-Verhältnis des Salzes
ß-Naphthylamin	9,89	schwankend
Pyridin	8,77	0,412 : 1 = 5 : 12
Urotropin	7,70	0,407 : 1 = 5 : 12
Ammoniak	4,75	0,501 : 1 = 1 : 2
Piperidin	2,80	0,664 : 1 = 2 : 3
Guanidin	0,50	1,368 : 1 = ?
Kaliumäthylat	→ 0	1,314 : 1 = 4 : 3

Die tabellarische Zusammenstellung der durch Analyse ermittelten Base:Säure-Verhältnisse der verschiedenen Salze, die bei den Hydrolyseversuchen erhalten wurden, zeigt, daß ein enger Zusammenhang zwischen dem Base:Säure-Verhältnis und dem p_K-Wert der salzbildenden Base besteht. Wie zu erwarten, steigt das Base:Säure-Verhältnis mit sinkendem p_K. Besonders bemerkenswert ist allerdings eine Abweichung von diesem Verhalten

bei den sehr starken Basen. Das Guanidiniumsalz hat ein etwas höheres Base:Säure-Verhältnis als das Kaliumsalz, obwohl Guanidiniumhydroxid eine etwas schwächere Base als Kaliumhydroxid ist, sofern eine derartige Differenzierung bei diesen fast völlig dissoziierten Verbindungen überhaupt möglich ist.

Interessanterweise wurde die gleiche Beobachtung auch von A.NEBELUNG[20] bei der Untersuchung der durch Hydrolyse von Vanadinsäureestern in Gegenwart von Li^+-, Na^+-, K^+- und Guanidiniumionen erhaltenen Alkali- und Guanidiniumvanadate gemacht. Hier wurden folgende Base:Säure-Verhältnisse gefunden: bei Lithium 2,5 : 1, bei Natrium und Guanidin 2 : 1 sowie bei Kalium 1,5 : 1.

Die Kenntnis des Base:Säure-Verhältnisses genügt noch nicht, um endgültige Formeln für die erhaltenen Verbindungen aufstellen zu können, da noch sowohl der Kondensationsgrad als auch der Konstitutionswassergehalt unbekannt sind. Nur beim Pyridiniumsalz steht fest, daß kein Konstitutionswasser enthalten ist, da die Summe von basischem und saurem Oxid 100 % beträgt. Die Mindestformulierung für dieses Salz ist

$$(Py.H)_{10}Nb_{24}O_{65}.$$

Im folgenden Abschnitt soll versucht werden, durch Ermittlung des Wasserverbrauchs bei der Darstellung der Salze durch Hydrolyse den Konstitutionswassergehalt der anderen Salze zu ermitteln.

V. Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse

Um den Wasserverbrauch bei der Hydrolyse des Niobsäure-esters in Gegenwart von Basen bestimmen zu können, sind zwei prinzipielle Voraussetzungen nötig:

1) Bei dem Hydrolysevorgang
   Ester + Base + Wasser $\rightleftharpoons$ Salz + Alkohol
   muß das Wasser quantitativ verbraucht werden, d.h. Ester und Base müssen im Überschuß vorhanden sein, und das Gleichgewicht muß vollständig zugunsten der Reaktionspartner der rechten Seite verschoben sein.
2) Der Wassergehalt des Gemisches Lösungsmittel + Base muß bekannt oder bestimmbar sein.

Die erste Bedingung ist relativ leicht zu erfüllen, da zumindest in indifferenten Lösungsmitteln das gebildete Salz so schwerlöslich ist, daß das Gleichgewicht im gewünschten Sinne beeinflußt wird.

Sehr starke Basen wie Kaliumäthylat und Guanidin sind allerdings in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, so daß Alkohole als Solventien benutzt werden müssen. Bei Untersuchungen der Hydrolyse des Vanadinsäureesters in Gegenwart starker Basen traten dadurch Schwierigkeiten auf, die gebildeten Vanadate waren teilweise in Alkohol löslich. Glücklicherweise zeigten die folgenden Untersuchungen, daß die Niobate gänzlich alkoholunlöslich sind, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß sie höher kondensierte Anionen besitzen als die entsprechenden Vanadate, die nur dimer sind.

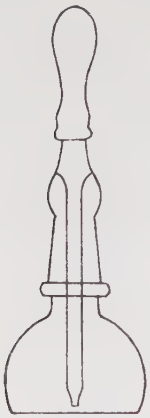
Die Bestimmung des Wassergehaltes der Lösungsmittel-Base-Gemische stößt dagegen auf erhebliche Schwierigkeiten. Für die Wasserbestimmung in reinen Lösungsmitteln steht eine Reihe brauchbarer und recht universell anwendbarer Methoden zur Verfügung. Sie lassen sich aber meist nicht anwenden, wenn eine Substanz mit basischen Eigenschaften zugegen ist. Andererseits ist es riskant, den Wassergehalt des reinen Lösungsmittels zu bestimmen und dann die Base zuzusetzen, da diese Basen oft selbst beträchtliche Wassermengen enthalten, die

sich nicht entfernen lassen (z.B. Guanidin).

Aus diesen Gründen mußten zur Wasserbestimmung verschiedene Methoden herangezogen werden.

1) Darstellung der wasserhaltigen Lösungsmittel-Base-Gemische

Die Lösungsmittel und Basen wurden so sorgfältig wie möglich getrocknet. Nach dem Auflösen der Basen wurden zu je 100 ml der Lösungen kleine Wassermengen (100 bis 150 mg) hinzugewogen. Die Zugabe des Wassers erfolgte mit dem in Abb.7 gezeigten Gefäß. Dieses wurde bei 180°C im Trockenschrank getrocknet und danach im Exsikkator abgekühlt. Anschließend wurden einige Tropfen Wasser in die innere Pipette gesogen, sofort gewogen, die gewünschte Wassermenge in die Lösung gegeben und das Gefäß zurückgewogen.



Nach der Einwaage wurde der Wassergehalt der Lösung nach verschiedenen Methoden kontrolliert.

Abb.7 Gefäß zur Wassereinwaage

2) Kontrolle des Wassergehaltes der Lösungen

a) Bestimmung des Wassergehaltes in Chloroform, das Ammoniak oder Pyridin enthält

Ebensogut wie sich der Reaktionsablauf bei der Hydrolyse eines Metallsäureesters in Gegenwart von Basen bestimmen läßt, wenn für die Hydrolyse eine bekannte Wassermenge verbraucht wird, läßt sich in umgekehrter Weise auch der unbekannte Wassergehalt eines organischen Lösungsmittels durch eine solche Hydrolysereaktion bestimmen, wenn ihr Reaktionsablauf bekannt ist. So wurde kürzlich von

K.F.JAHR und J.FUCHS[10] eine Methode zur Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln entwickelt, die auf der Verseifung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Ammoniak basiert. Die Reaktion verläuft gemäß der Gleichung:

$$R_3VO_4 + 2\ H_2O + NH_3 \longrightarrow NH_4VO_3 + 3\ ROH \qquad (5)$$

Sie wird in der in Abb.3 wiedergegebenen Apparatur durchgeführt. Als Reagenzlösung dient das Gemisch einer Lösung von ca. 75 g Orthovanadinsäure-tert.-butylester in 1/2 l Testbenzin und 1/2 l mit Ammoniakgas gesättigtem Chloroform. Das bei der Reaktion mit einem wasserhaltigen Lösungsmittel entstandene Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 wird in der üblichen Weise (vgl. S. 14) isoliert, nach dem Auswaschen mit Äther in 2n-H_2SO_4 gelöst und sein Vanadingehalt mit Fe^{2+}-Lösung und N-Methyldiphenylamin-p-sulfonsaurem Natrium[14] als Redoxindikator titriert. Entsprechend der Reaktionsgleichung gibt 1 g-Äquivalent V und damit auch 1 g-Äquivalent Fe^{2+} 2 Mole Wasser an.

Diese Wasserbestimmungsmethode läßt sich in sehr vielen Lösungsmitteln durchführen. Die Anwesenheit von Ammoniak in einem Lösungsmittel stört dabei naturgemäß nicht, da ja Ammoniak selbst ein Bestandteil der Reagenzlösung ist. Auch Basen mit einem höheren p_K-Wert, wie Pyridin, dürfen anwesend sein, da stets die stärkere Base bestimmt, wie weit die Kondensation der Polyanionen beim Hydrolysevorgang verläuft. So entsteht selbst bei der Wasserbestimmung in reinem Pyridin nach der Methode von K.F.JAHR und J.FUCHS mit der ammoniakhaltigen Reagenzlösung immer farbloses Ammoniummetavanadat, obwohl Pyridin selbst zur Salzbildung mit Polyvanadationen fähig ist; denn in Abwesenheit von Ammoniak bildet es ein orangefarbenes Pyridiniumdekavanadat.

Für die Wasserbestimmung in Lösungsmitteln, in denen stärkere Basen als Ammoniak gelöst sind, konnte die Methode noch nicht herangezogen werden, da die Hydrolyse des Vanadinsäureesters in Gegenwart starker Basen zu dem Zeitpunkt, an dem die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, noch nicht untersucht war.

b) Kontrolle des Wassergehaltes in Dioxan, das Piperidin enthält

Die hohe Dielektrizitätskonstante von Wasser (80,38 bei 20°C) erlaubt nach F.OEHME[21] die quantitative Wasser=bestimmung durch DK-Messung in Lösungsmitteln wie Dioxan, das eine sehr kleine DK hat (2,24 bei 20°C). In einer Messung mit dem Dekameter Typ DK 03 nach H.SLEVOGT konnte festgestellt werden, daß sich die DK von Dioxan nicht änderte, wenn getrocknetes Piperidin darin gelöst wurde. Um zu kontrollieren, ob dies nicht nur auf eine even=tuelle Meßunempfindlichkeit des Gerätes zurückzuführen ist, wurde eine Eichkurve (Abb.8, die Meßwerte finden

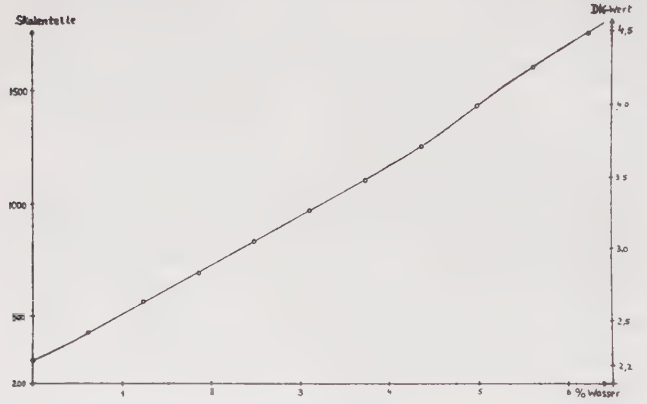


Abb.8 DK-Kurve Dioxan/Piperidin/Wasser bei 20°C

sich auf Seite 58) für das System Dioxan/Piperidin/Wasser aufgenommen, indem bekannte Wassermengen einem Gemisch von absolutem Dioxan und getrocknetem Piperidin zugesetzt und die DK bestimmt wurde. Diese Eichkurve wurde mit der für das System Dioxan/Wasser von F.OEHME verglichen und Übereinstimmung festgestellt. Daher muß das Piperidin praktisch wasserfrei sein, wenn es keine Erhöhung der DK bewirkt, weil bereits sehr kleine Was=sermengen eine gut meßbare Änderung hervorrufen.

Zur Kontrolle des Wassergehaltes in der zur Fällung vorgesehenen Dioxan/Piperidin-Lösung wurden 1,2315 g Wasser pro 100 ml mit dem Gefäß Abb.7 eingewogen. Nach dem Schütteln und Einfüllen in die Meßzelle des Dekameters wurde diese mit einem $CaCl_2$-Rohr verschlossen. Es wurde bei 20°C der Skalenwert 552 abgelesen. Das entspricht einem DK-Wert von 2,615. In der Kurve Abb.8 wurden 1,24 % Wasser ermittelt.

c) Bestimmung des Wassergehaltes in alkoholischer Kalilauge

Für die Wasserbestimmung in alkoholischer Kalilauge ist bis jetzt keine Methode bekannt. Um den Wasserverbrauch bei der Hydrolyse des Niobsäureesters in Gegenwart von KOH bestimmen zu können, mußte auf eine Differenzmethode zurückgegriffen werden.

Es wurde zunächst festgestellt, wieviel Kaliumniobat nach Zusatz der auf S. 21 beschriebenen Stammlösungen I und II (alkoholische KOH und alkoholische Kaliumäthylatlösung) zum Niobsäureester ausfällt. Danach wurde den Stammlösungen Wasser zugesetzt, mit diesen wasserhaltigen Lösungen hydrolysiert und die Niobmenge des ausgefällten Salzes bestimmt.

Mit der Äthylatlösung (Stammlösung II) fiel überhaupt kein Niederschlag aus; sie war offensichtlich gänzlich wasserfrei.

Mit je 10 ml der alkoholischen Kalilauge wurden Kaliumniobate gefällt, deren Nb_2O_5-Gehalt

3,33 mg, 3,64 mg und 3,51 mg,

im Durchschnitt also 3,49 mg betrug.

Dieser Blindwert ist bei der Bestimmung des Nb_2O_5-Gehaltes der Kaliumniobate, die durch Hydrolyse mit alkoholischer KOH nach Wasserzusatz erhalten werden, abzuziehen.

d) Bestimmung des Wassergehaltes in alkoholischer Guanidinlösung

Eine Wasserbestimmung in der alkoholischen Guanidin-

lösung war nicht möglich. Nach der Vanadinestermethode ließ sich der Gehalt nicht bestimmen, da der Reaktionsverlauf der Hydrolyse des Orthovanadinsäureesters in Gegenwart von Guanidin noch nicht untersucht war. Versuche, den Wassergehalt der Lösung nach der KARL FISCHER-Methode zu bestimmen, scheiterten. Es wurden stark streuende Werte erhalten. Offensichtlich gibt Guanidin mit der KARL FISCHER-Lösung eine Nebenreaktion. Auch durch DK-Messung läßt sich der Wassergehalt nicht bestimmen, da das Guanidin nur in Flüssigkeiten löslich ist, die selbst eine hohe DK besitzen.

Eine Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse des Niobsäureesters in Gegenwart von Guanidin ließ sich auch nach der beim Kaliumäthylat verwendeten Differenzmethode nicht durchführen. Das Guanidin läßt sich nur sehr unvollständig entwässern; bei stärkerem Trocknen zersetzt es sich. Die alkoholische Guanidinlösung enthielt daher beträchtliche Wassermengen, so daß der Blindwert bei der Hydrolyse mit dieser Lösung sehr hoch ist. Es könnten nur noch im Vergleich dazu sehr geringe Wassermengen hinzugewogen werden, da bei der Hydrolyse Base und Ester im Überschuß gegenüber dem Wasser vorhanden sein müssen. Dadurch würden die Fehler bei der Bestimmung so groß, daß die Anwendung der Methode sinnlos wird.

3) Durchführung der Fällung

Die Fällung der verschiedenen Polyniobate wurde für die folgenden Untersuchungen in der gleichen Weise durchgeführt wie für die vorangegangenen Bestimmungen des Base: Säure-Verhältnisses (s. S. 13). Jedoch mußte für die Bestimmung des Wasserverbrauchs die Gesamtmenge des in Form der Salze ausgefällten Niobs erfaßt werden. Der Niederschlag in den Reaktionsgefäßen durfte daher nicht mechanisch entnommen, sondern er mußte quantitativ aufgelöst werden. Dazu wurden die Reaktionsgefäße auf einen WITT'schen Topf gesetzt, der Niederschlag in 30 %iger KOH gelöst und die Lösung in einen Erlenmeyerkolben

gesaugt. Anschließend wurde dann die Niobmenge durch Fällen mit 10 %iger Essigsäure, Waschen, Trocknen und Glühen (s. S. 24) gravimetrisch bestimmt.

4) Wasserverbrauch bei der Hydrolyse

a) Wasserverbrauch bei der Fällung des Ammoniumsalzes

Zur Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Fällung des Ammoniumsalzes wurden zwei Lösungen mit wasserhaltigem ammoniakgesättigtem Chloroform hergestellt:
Lösung I: Mittels des Gefäßes zur Wassereinwaage (Abb.7) wurden 116,25 mg bidestilliertes Wasser pro 100 ml NH_3/$CHCl_3$ eingewogen. Dann wurde, wie auf Seite 33 beschrieben, der Wassergehalt kontrolliert. Es wurden für 10 ml obiger Lösung im Durchschnitt 3,23 ml n/10-Fe^{2+}-Lösung verbraucht. 1 ml dieser Lösung entspricht 3,602 mg H_2O; 3,23 ml entsprechen daher 11,63 mg H_2O. In 100 ml waren also 116,3 mg H_2O.
Lösung II: Bei einer Einwaage von 110,75 mg H_2O wurden für 10 ml durchschnittlich 3,25 ml n/10-$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$-Lösung verbraucht, d. h. es waren in 100 ml der Fällungslösung 111,0 mg H_2O.

Von diesen Lösungen wurden abgemessene Mengen aus der Bürette in der Wasserbestimmungsapparatur Abb.3 in die

Tabelle 9

Lösung	ml	Wassergehalt mg	Nb_2O_5 mg	Mole H_2O / 1 g-At Nb
I	20	23,26	55,89	3,07
I	20	23,26	55,94	3,07
I	15	17,44	41,95	3,07
I	15	17,44	42,03	3,06
II	25	27,76	66,66	3,07
II	20	22,20	53,37	3,07
II	15	16,66	40,14	3,06
II	15	16,66	39,79	3,07

überschüssige Reagenzlösung gegeben, der Nb_2O_5-Gehalt des jeweils gebildeten Ammoniumsalzes bestimmt und das molare Verhältnis zwischen verbrauchtem Wasser und der Nb-Menge des Ammoniumsalzes errechnet (Tabelle 9).

Der Mittelwert der Mole H_2O pro 1 g-Atom Niob beträgt danach 3,07.

b) Wasserverbrauch beim Pyridiniumsalz

Es wurden 116,73 mg Wasser pro 100 ml des Lösungsmittelgemisches Chloroform/Pyridin mit dem Gefäß Abb.7 eingewogen. An n/10-Fe^{2+}-Lösung wurden für 10 ml dieser Lösung 3,25 ml verbraucht; also enthielten 100 ml Lösung 117,1 mg H_2O. Bei Zugabe dieser Lösung zur Esterlösung fiel zunächst kein Niederschlag, der "Klarpunkt" mußte erst durch tropfenweise Zugabe von Esterlösung erreicht werden (s. S. 16/17). Nach jedem Schütteln ließ man absitzen und gab erst dann weiter Esterlösung zu, und zwar solange, bis gerade nichts mehr ausfiel. Die Esterlösung durfte nicht im Überschuß sein, sonst entstanden die durchsichtigen Teilchen, die nicht den übrigen Analysenwerten entsprachen und einen zu geringen Wasserverbrauch hatten (Tabelle 10).

Tabelle 10

Lösung ml	Wassergehalt mg	Nb_2O_5 mg	Mole H_2O / 1 g-At. Nb
10	11,70	31,82	2,71
15	17,55	48,08	2,69
10	11,70	31,94	2,70
15	17,55	47,99	2,69
15	17,55	47,78	2,71

Der Mittelwert der Mole H_2O pro 1 g-Atom Niob ist beim Pyridiniumsalz 2,70.

c) Wasserverbrauch beim Urotropiniumsalz

Das Urotropin ist, wie die Analysen (s. S. 27/28) ergaben, sehr rein. Der absolute Alkohol, der zur Bereitung

der alkoholischen Lösung von Urotropin diente, ergab nach Zugabe einer ammoniakhaltigen Orthovanadinester-lösung keinen Niederschlag von NH_4VO_3; er war also tatsächlich wasserfrei. Daher wurden 100,60 mg bi-destilliertes Wasser zu 100 ml der alkoholischen Lö-sung von Urotropin hinzugewogen und auf eine weitere Kontrolle des Wassergehaltes verzichtet.

Tabelle 11

Lösung ml	Wassergehalt mg	Nb_2O_5 mg	Mole H_2O / 1 g-At. Nb
10	10,06	23,87	3,11
10	10,06	23,96	3,10
10	10,06	24,18	3,07
15	15,09	36,39	3,06
15	15,09	35,93	3,10
20	20,12	48,25	3,08

Der Mittelwert der Mole H_2O pro 1 g-Atom Niob beträgt beim Urotropiniumsalz 3,09.

d) Wasserverbrauch beim Piperidiniumsalz

Die Lösung Dioxan/Piperidin/Wasser enthielt 124 mg H_2O pro 100 ml der Lösung (s. S. 35). Mit dieser Lösung wur-den bei der Hydrolyse folgende Werte erhalten (Tab. 12):

Tabelle 12

Lösung ml	Wassergehalt mg	Nb_2O_5 mg	Mole H_2O / 1 g-At. Nb
10	12,4	30,29	3,02
10	12,4	29,80	3,07
10	12,4	29,46	3,10
15	18,6	45,14	3,04
15	18,6	44,84	3,06
15	18,6	43,91	3,12

Der Mittelwert der Mole H_2O pro 1 g-Atom Niob beträgt beim Piperidiniumsalz 3,07.

e) Wasserverbrauch beim Kaliumsalz

Zu der Stammlösung I (s. S. 35) mit alkoholischer Kalilauge, die einen Blindwert von 3,49 mg pro 10 ml dieser Lösung hatte, wurden 136,92 mg H_2O zu 100 ml dazugewogen.

Zu der Stammlösung II mit Kaliumäthylat wurden 100,09 mg H_2O zu 100 ml alkoholischen Kaliumäthylats hinzugewogen.

Tabelle 13

Lösung	ml	Wassergehalt mg	Nb_2O_5 gef. mg	Nb_2O_5 korr. mg	Mole H_2O / 1 g-At. Nb
I	10	13,69	35,79	32,30	3,13
I	10	13,69	35,57	32,08	3,15
I	10	13,69	35,58	32,09	3,15
I	10	13,69	35,87	32,38	3,12
II	30	30,03	70,18	---	3,16
II	30	30,03	70,06	---	3,16
II	20	20,02	46,81	---	3,16

Der Mittelwert der Mole H_2O pro 1 g-Atom Niob beträgt beim Kaliumsalz 3,15.

5) Ergebnisse der Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse

Die Zusammenstellung der mittleren Meßwerte für den Wasserverbrauch (Tabelle 14) zeigt, daß bei der Hydrolyse des Niobsäureäthylesters in Gegenwart von Basen

Tabelle 14

Base	p_K-Wert	O:Nb-Verhältnis des Salzes
Pyridin	8,77	2,70
Urotropin	7,70	3,09
Ammoniak	4,75	3,07
Piperidin	2,80	3,07
Kaliumäthylat	→0	3,15

Polyniobate mit drei verschiedenen Sauerstoff:Niob-Verhältnissen und somit wahrscheinlich auch drei verschiedenen Kondensationsgraden gebildet werden. Das O:Nb-Verhältnis des Piperidinium-, Ammonium- und Urotropiniumsalzes ist offenbar gleich, obwohl die drei Salze ein verschiedenes Base:Säure-Verhältnis aufweisen.

Die Base:Säure-Verhältnisse dieser drei Salze sind:

$$(Pip.H)_2O : Nb_2O_5 = 2 : 3$$
$$(NH_4)_2O : Nb_2O_5 = 1 : 2$$
$$(Ur.H)_2O : Nb_2O_5 = 5 : 12 .$$

Wenn alle drei Salze den gleichen Kondensationsgrad besitzen, müssen sie mindestens als Dodekaniobate formuliert werden mit den Base:Säure-Verhältnissen:

$$(Pip.H)_2O : Nb_2O_5 = 8 : 12$$
$$(NH_4)_2O : Nb_2O_5 = 6 : 12$$
$$(Ur.H)_2O : Nb_2O_5 = 5 : 12 .$$

Der ermittelte Wasserverbrauch von durchschnittlich ',08 Molen H_2O pro 1 g-Atom Nb entspricht einem O:Nb-Verhältnis von ebenfalls 3,08. Demnach sind die Salze mit dem Anion $Nb_{12}O_{37}^{14-}$ zu formulieren, da $Nb_{12}O_{36}$ ein O:Nb-Verhältnis 3,00 , $Nb_{12}O_{37}$ ein O:Nb-Verhältnis 3,083 und $Nb_{12}O_{38}$ ein O:Nb-Verhältnis 3,166 haben.

Für das Pyridiniumsalz hat bereits die Bestimmung des Base:Säure-Verhältnisses ergeben, daß der Kondensationsgrad mindestens 24 sein muß. Die Formulierung steht im Einklang mit dem Ergebnis der Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse des Niobsäureesters in Gegenwart von Pyridin. Gefunden wurde ein Verbrauch von 2,70; der theoretische Wert für ein Ikositetraniobat mit dem Anion $Nb_{24}O_{65}^{10-}$ ist 65:24 = 2,71.

Das Kaliumsalz ließe sich auf Grund des gefundenen Base:Säure-Verhältnisses von 4:3 am einfachsten als ein Triniobat $K_4HNb_3O_{10}$ formulieren. Der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse beweist aber, daß das O:Nb-Verhältnis kleiner ist, als diesem Salze (O:Nb wäre 3,33) entspricht. Der gefundene Wert von 3,15 steht in gutem Einklang mit dem theoretischen Wert für ein Hexaniobat $K_8Nb_6O_{19}$

(O:Nb-Verhältnis wäre 3,17).

Aus den gefundenen Base:Säure-Verhältnissen und dem Wasserverbrauch bei der Hydrolyse ergeben sich demnach für die Salze folgende Mindestformulierungen:

$$(Py.H)_{10}Nb_{24}O_{65}$$
$$(Ur.H)_5H_9Nb_{12}O_{37}$$
$$(NH_4)_6H_8Nb_{12}O_{37}$$
$$(Pip.H)_8H_6Nb_{12}O_{37}$$
$$K_8Nb_6O_{19} \cdot$$

Das Guanidiniumsalz soll später betrachtet werden, da bei seiner Bildung der Wasserverbrauch nicht gemessen werden konnte.

Es ist als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß die Mindestformulierungen der Salze den "wirklichen" Kondensationsgrad des Anions wiedergeben. Die Existenz von fünf- und sechsfach aggregierten Polyniobationen wurde in wässriger Lösung durch kryoskopische Untersuchungen festgestellt. Der Kondensationsgrad der Polyniobationen in schwächer alkalischen Lösungen wurde noch nicht untersucht, so daß ein direkter Vergleich leider nicht möglich ist.

Die gute Übereinstimmung der gefundenen Analysenwerte mit den theoretischen Werten für die oben formulierten Verbindungen soll in Gegenüberstellungen gezeigt werden.

Zu berücksichtigen ist jedoch, daß das Urotropinium-, Ammonium-, Guanidinium- und Kaliumpolyniobat bei der Analyse noch organisches Lösungsmittel bzw. nachträglich adsorbiertes Wasser enthielten. Da sich jedes Salz einer Polysäure aus basischem Oxid + saurem Oxid + Konstitutionswasser zusammensetzt und die Summe dieser Größen demnach 100 % betragen muß, lassen sich, da alle drei Größen bestimmt wurden, aus den gefundenen Analysenwerten leicht die Werte für die reinen Substanzen (frei von organischen Lösungsmitteln und adsorbiertem Wasser) errechnen.

a) Dekapyridinium-ikositetraniobat $(Py.H)_{10}Nb_{24}O_{65}$

Die Bildung des Dekapyridinium-ikositetraniobats ist zu formulieren:

$$24\ Nb(OR)_5 + 10\ C_5H_5N + 65\ H_2O \longrightarrow (C_5H_6N)_{10}Nb_{24}O_{65} + 120\ ROH. \quad (6)$$

Im folgenden seien die gefundenen und theoretischen Analysenwerte gegenübergestellt:

	Nb_2O_5	$(Py.H)_2O$	Wasserverbrauch
gef.	78,59 %	21,47 %	2,70
theor.	78,36 %	21,64 %	2,71

b) Pentaurotropinium-enneahydrogen-dodekaniobat $(Ur.H)_5H_9Nb_{12}O_{37}$

Die Bildung dieses Salzes ist zu formulieren:

$$12\ Nb(OR)_5 + 5\ C_6H_{12}N_4 + 37\ H_2O \longrightarrow (C_6H_{13}N_4)_5H_9Nb_{12}O_{37} + 60\ ROH. \quad (7)$$

Die Summe aus basischem + saurem Oxid + H_2O müßte 100 % betragen. Gefunden wurden Nb_2O_5 = 60,51 % und $(Ur.H)_2O$ = 27,63 %. Der Rest von 11,86 % kann aber nicht nur H_2O sein, sondern wird außerdem organisches Lösungsmittel enthalten. Beim proportionalen Erhöhen auf 100 % muß der H_2O-Wert berücksichtigt werden. Als seine Grundlage dient der theoretische Wert von 3,35 % H_2O in der Formel $(C_6H_{13}N_4)_5H_9Nb_{12}O_{37}$. Er wird von 100 % abgezogen = 96,65 %. Die Summe aus basischem Oxid + saurem Oxid beträgt 88,14 %. Demnach müssen die Werte für Nb_2O_5 und $(Ur.H)_2O$ verhältnisgleich um 96,65/88,14 erhöht werden. Dabei ergeben sich die korrigierten Werte für Nb_2O_5 und $(Ur.H)_2O$. Nach dem gleichen Verfahren werden auch bei den anderen Salzen korrigierte Werte ermittelt.

	Nb_2O_5	$(Ur.H)_2O$	H_2O	Wasserverbrauch
gef.	60,51 %	27,63 %	---	3,09
korr.	66,35 %	30,30 %	3,35 %	---
theor.	65,85 %	30,80 %	3,35 %	3,08

c) Hexaammonium-oktahydrogen-dodekaniobat $(NH_4)_6H_8Nb_{12}O_{37}$

Die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse des Niobsäure-

esters in Gegenwart von Ammoniak lautet :

$$12\ Nb(OR)_5 + 6\ NH_3 + 37\ H_2O \longrightarrow (NH_4)_6H_8Nb_{12}O_{37} + 60\ ROH. \quad (8)$$

Durch Analyse wurden 78,90 % Nb_2O_5 und 7,74 % $(NH_4)_2O$ gefunden, der Rest beträgt 13,36 %. Im oben formulierten Salz sind theoretisch 3,95 % H_2O enthalten. Dieser Wert wird von 100 % abgezogen = 96,05 %. Die Summe aus basischem und saurem Oxid ist 86,64 %. Also werden hier die Werte für Nb_2O_5 und $(NH_4)_2O$ um 96,05/86,64 erhöht. Dadurch ergeben sich als korrigierte Werte 87,47 % Nb_2O_5 und 8,58 % $(NH_4)_2O$.

	Nb_2O_5	$(NH_4)_2O$	H_2O	Wasserverbrauch
gef.	78,90 %	7,74 %	---	3,07
korr.	87,47 %	8,58 %	3,95 %	--
theor.	87,48 %	8,57 %	3,95 %	3,08

d) Oktapiperidinium-hexahydrogen-dodekaniobat

$(Pip.H)_8H_6Nb_{12}O_{37}$

Die Hydrolyse des Niobsäureesters verläuft in Gegenwart von Piperidin nach folgender Gleichung:

$$12\ Nb(OR)_5 + 8\ C_5H_{11}N + 37\ H_2O \longrightarrow (C_5H_{12}N)_8H_6Nb_{12}O_{37} + 60\ ROH. \quad (9)$$

Es wurden im Durchschnitt 66,47 % Nb_2O_5 und 31,27 % $(Pip.H)_2O$ gefunden, die zusammen eine Summe von 97,74 % ergeben. Es bleibt ein Rest von 2,26 %, der gut dem theoretischen Wert für H_2O in obiger Formel für das Piperidinium-dodekaniobat zuzuordnen ist. Hier brauchen also die gefundenen Werte wie beim Pyridinium-ikositetraniobat nicht korrigiert zu werden.

	Nb_2O_5	$(Pip.H)_2O$	H_2O	Wasserverbrauch
gef.	66,47 %	31,27 %	2,26 %	3,07
theor.	66,39 %	31,36 %	2,25 %	3,08

e) Oktakalium-hexaniobat $K_8Nb_6O_{19}$

Die Bildung dieses Salzes ist zu formulieren:

$$6\ Nb(OR)_5 + 8\ KOR + 19\ H_2O \longrightarrow K_8Nb_6O_{19} + 38\ ROH \quad (10)$$

Da das Salz kein Konstitutionswasser enthält, müßte die Summe der Oxide 100 % betragen. Gefunden wurden Nb_2O_5 =

61,43 % und K_2O = 28,60 %. Die Summe beträgt 90,03 %. Demnach müssen die Werte um 100/90,03 erhöht werden. So ergeben sich die korrigierten Werte für Nb_2O_5 = 68,23 % und K_2O = 31,77 %.

	Nb_2O_5	K_2O	Wasserverbrauch
gef.	61,43 %	28,60 %	3,15
korr.	68,23 %	31,77 %	--
theor.	67,91 %	32,09 %	3,17

f) Guanidiniumpolyniobat

Das Base:Säure-Verhältnis des Guanidiniumsalzes liegt zwischen 8:6 und 7:5. Die Gegenüberstellung der korrigierten Analysenwerte mit den theoretischen Werten zeigt das besonders deutlich:

	gef.	korr.	theor.(8:6)	theor.(7:5)
Nb_2O_5	53,43 %	58,80 %	59,42 %	58,24 %
$(CH_6N_3)_2O$	37,44 %	41,20 %	40,58 %	41,76 %

Eine Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Bildung dieses Salzes war nicht möglich, sie hätte aber ohnehin kaum Neues ergeben. Der Wasserverbrauch bei der Bildung von Salzen mit den Ionen $Nb_5O_{16}^{7-}$ und $Nb_6O_{19}^{8-}$ unterscheidet sich nur sehr wenig (3,20 und 3,17).

Daß ein Gemisch zwischen Penta- und Hexaniobaten auftreten kann, ist durchaus möglich, da von V.I.SPITZYN und N.N.SCHAWROWA[28] auf kristallographischem Wege nachgewiesen wurde, daß sich Penta- und Hexatantalate auch gewöhnlich nebeneinander bilden.
Unter Berücksichtigung dessen und im Zusammenhang aller Ergebnisse kann man als Hydrolysereaktionen formulieren:

$$6\ Nb(OR)_5 + 8\ CH_5N_3 + 19\ H_2O \rightarrow (CH_6N_3)_8Nb_6O_{19} + 30\ ROH \quad (11)$$

$$5\ Nb(OR)_5 + 7\ CH_5N_3 + 16\ H_2O \rightarrow (CH_6N_3)_7Nb_5O_{16} + 25\ ROH \quad (12).$$

VI. Diskussion der Ergebnisse

Besonders bemerkenswert ist, daß bei diesen Salzen, obwohl sie unter so extremen Bedingungen im organischen Lösungsmittel dargestellt wurden, die gleichen Kondensationsgrade auftreten wie in wässriger Lösung. Aus wässriger Lösung wurden bisher Salze mit den Base:Säure-Verhältnissen 7:5, 8:6 und 14:12 erhalten. Ein Ikositetraniobat war bisher nicht bekannt. Das ist aber nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß auch im organischen Lösungsmittel ein solches Salz nur mit der sehr schwachen Base Pyridin gebildet wird. Ein Pyridiniumniobat würde in wässriger Lösung sicher sofort hydrolysiert werden.

Zusammenfassend läßt sich über die Bildung von Polyniobaten im organischen Lösungsmittel durch Hydrolyse von Niobsäurepentaäthylester in Gegenwart von Basen folgendes sagen:

Sowohl das Base:Säure-Verhältnis als auch das Sauerstoff:Niob-Verhältnis der gebildeten Salze hängen im wesentlichen vom p_K-Wert der salzbildenden Base ab. Je höher der p_K, d.h. je schwächer die Base, desto kleiner sind das Sauerstoff:Niob- und das Base:Säure-Verhältnis. Abweichend hiervon wurde festgestellt, daß die etwas schwächere Base Guanidin ein Salz mit dem höheren Base:Säure-Verhältnis (und wahrscheinlich auch höheren O:Nb-Verhältnis) bildet als Kaliumhydroxid (vgl. S. 30). Ferner ist zu bemerken, daß das Pyridin (p_K= 8,77) ein Salz mit dem gleichen Base:Säure-Verhältnis wie Urotropin (p_K = 7,70) bildet, nämlich 5:12, daß sich beide Salze aber im O:Nb-Verhältnis unterscheiden. Beides ist wohl nur durch die Annahme zu erklären, daß auch die Löslichkeit der Salze mit darüber entscheidet, welche Verbindung gebildet wird. Es geht aber klar daraus hervor, daß bei der Hydrolyse in Gegenwart starker Basen sowohl Penta- als auch Hexaniobationen, in Gegenwart schwacher Basen sowohl Dodeka- als auch Ikositetraniobationen nebeneinander und im Gleichgewicht vorhanden sein und daß sich diese Gleichgewichte sehr schnell einstellen müssen.

VII. Die Bestimmung des Konstitutionswassergehaltes eines polysauren Salzes durch Hydrolyse eines Metallsäureesters; eine kritische Betrachtung

In der vorliegenden Arbeit sollte erstens der Versuch unternommen werden, den Konstitutionswassergehalt der verschiedenen Polyniobate zu bestimmen und damit eine Grundlage für die Strukturbestimmung dieser so interessanten Mehrkernkomplexe zu schaffen. Zweitens jedoch sollte diese Arbeit zeigen, wieweit die verwendete Methode, die ja erst einmal erprobt wurde, überhaupt zur Konstitutionswasserbestimmung geeignet ist; denn theoretisch läßt sich nicht beweisen, daß unter den geschilderten Hydrolysebedingungen tatsächlich kristallwasserfreie Salze entstehen m ü s s e n.

Die hier gemachten Erfahrungen dürften eine wichtige Bestätigung für die gute Verwendbarkeit der Methode darstellen.

Besonders überzeugend wirkt in diesem Zusammenhang die Untersuchung der drei "Dodekaniobate", nämlich des Urotropinium-, Ammonium- und Piperidiniumsalzes. Trotz des jeweils verschiedenen Base:Säure-Verhältnisses dieser Salze wurde bei allen das gleiche Sauerstoff:Niob-Verhältnis von 37:12 ermittelt, so daß unter der Annahme, daß das vorhandene Wasser Konstitutionswasser ist, die Salze als

$$(Ur.H)_5H_9Nb_{12}O_{37}$$
$$(NH_4)_6H_8Nb_{12}O_{37}$$
$$(Pip.H)_8H_6Nb_{12}O_{37}$$

formuliert wurden. Würde das Restwasser als Kristallwasser vorhanden sein, so müßte jedes Salz ein anderes O:Nb-Verhältnis und somit eine gänzlich andere Struktur besitzen, was im höchsten Grade unwahrscheinlich ist. Zu erwähnen ist noch, daß aus wässrigen Lösungen auch schon Dodekaniobate gewonnen wurden, und zwar mit dem Base:Säure-Verhältnis 14:12, also mit der maximalen Basemenge, die das gefundene Anion $Nb_{12}O_{37}$ aufnehmen

kann.

Das Ikositetraniobation $Nb_{24}O_{65}^{10-}$ erwies sich sowohl auf Grund der Bestimmung des Base:Säure-Verhältnisses als auch des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse als restwasserfrei.

Interessant ist das Ergebnis beim Hexaniobat. Es ist das einzige Polyniobat, bei dem bereits einmal eine Konstitutionswasserbestimmung durchgeführt wurde, und zwar auf thermogravimetrischem Wege. Die Thermogravimetrie hatte ergeben, daß das Salz $K_8Nb_6O_{19} \cdot 9\ H_2O$ ein Molekül Wasser erst oberhalb 425°C abgibt, weshalb das Anion von R.ROHMER und J.E.GUERCHAIS[25] als $[Nb_6O_{18}(OH)_2]^{8-}$ formuliert wurde.

Allein die Tatsache, daß mit Hilfe der Hydrolysenmethode das niedrigere O:Nb-Verhältnis gefunden wurde, macht das Ergebnis dieser Methode wahrscheinlicher als das der Thermogravimetrie; denn es ist zwar durchaus möglich, daß ein Kristallwassermolekül äußerst fest gebunden sein kann, so daß es erst bei sehr hohen Temperaturen von einem Kristall abgegeben wird, aber es ist kaum denkbar, daß ein Ion beim Kristallisationsvorgang Konstitutionswasser abgibt.

Interessant ist ferner, daß der größte Teil der im organischen Lösungsmittel gebildeten Salze organische Solventien sehr fest gebunden enthält, während einige (Pyridinium- und Piperidiniumniobat) ganz leicht frei von Lösungsmitteln zu erhalten sind. Diese Tatsache spricht doch dafür, daß die organischen Solventien an die Stelle von Kristallwasser in das Gitter eintreten, sofern aus räumlichen Gründen ein Bedarf für den Einbau besteht.

Alle diese Ergebnisse weisen auf die Richtigkeit der Grundannahme hin, daß bei der Esterhydrolyse in Gegenwart von Basen in einem organischen Lösungsmittel kristallwasserfreie Salze gebildet werden.

VIII. Zusammenfassung

Durch Hydrolyse von Niob(V)säurepentaäthylester in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Basen lassen sich verschiedene definierte Polyniobate erhalten. Das Base:Säure-Verhältnis der gebildeten Polynicbate hängt dabei im wesentlichen vom p_K der anwesenden Base ab.

Durch Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse ließ sich der Konstitutionswassergehalt der gebildeten Verbindungen bestimmen, so daß es möglich war, die erhaltenen Salze exakt zu formulieren.

Die Ergebnisse machen es in höchstem Grade wahrscheinlich, daß sämtliches in den Salzen vorhandenes Wasser als Konstitutionswasser gebunden ist. Kristallwasser wird nicht eingebaut. Sofern aus räumlichen Gründen Notwendigkeit für den Einbau von Lösungsmittelmolekülen besteht, wurden organische Solventien aufgenommen. Aus diesem Grunde enthalten die Salze außer dem Pyridinium- und Piperidiniumniobat organisches Lösungsmittel gebunden.

Auf diesem Wege wurde die Existenz folgender Polyniobate sichergestellt:

$(C_5H_6N)_{10}Nb_{24}O_{65}$, $(C_6H_{13}N_4)_5H_9Nb_{12}O_{37}$,
$(NH_4)_6H_8Nb_{12}O_{37}$, $(C_5H_{12}N)_8H_6Nb_{12}O_{37}$,
$(CH_6N_3)_8Nb_6O_{19}$, $(CH_6N_3)_7Nb_5O_{16}$,
$K_8Nb_6O_{19}$.

Die Tatsache, daß mit der Base Guanidin ein Gemisch von Penta- und Hexaniobat erhalten wird, beweist, daß zwischen diesen beiden Ionenarten ein leicht verschiebbares Gleichgewicht bestehen muß. Auch Dodeka- und Ikositetraniobationen stehen offenbar im Gleichgewicht, da Urotropin ein Dodekaniobat, die fast gleich starke Base Pyridin dagegen ein Ikositetraniobat mit dem gleichen Base:Säure-Verhältnis bildet.

Dieser Befund deutet ferner darauf hin, daß in geringerem Maße auch andere Faktoren als der p_K-Wert der Base (z.B. die Löslichkeit der Salze) einen Einfluß darauf ausüben, welchen Kondensationsgrad das Anion des unter den Hydrolysebedingungen gebildeten Salzes besitzt.

IX. Analysenwerte und Tabellen

a) Analysen des ß-Naphthylaminsalzes

Nb_2O_5-Werte:

Tabelle 15

Einwaage mg	Auswaage mg	Niobpentoxid %
36,90	28,99	78,56
33,51	26,16	78,07
33,66	26,32	78,20
19,91	14,87	74,69
20,05	14,88	74,22
17,62	13,18	74,80

Die Werte unterscheiden sich so stark voneinander, daß keine Durchschnittswerte anzugeben sind.

$(Nap.H)_2O$-Werte:

1 ml n/100-H_2SO_4 entspricht 1,5118 mg $(Nap.H)_2O$

Tabelle 16

Einwaage mg	Titration ml n/100-H_2SO_4	$(Nap.H)_2O$ mg	$(Nap.H)_2O$ %
37,12	3,45	5,22	14,05
23,84	2,25	3,40	14,27
40,10	3,35	5,06	12,63
34,42	2,80	4,23	12,30
37,77	3,15	4,76	12,61

Die Analysenwerte des ß-Naphthylaminsalzes schwanken zu stark, als daß man annehmen könnte, es handele sich um eine echte Salzbildung bei der Hydrolyse. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Base an das ausfallende Niobpentoxidhydrat adsorbiert ist. Darauf deutet auch die Rosafärbung des ausgefallenen Produktes, wenn es an die Luft kommt. Dies ist bekanntlich eine Eigenschaft der freien Base.

b) Analysen des Pyridiniumsalzes

Nb_2O_5-Werte:

Tabelle 17

Einwaage mg	Auswaage mg	Niobpentoxid %
21,70	17,06	78,62
25,48	19,95	78,30
23,29	18,35	78,79
21,62	17,10	79,09
29,43	22,80	78,08
23,64	18,59	78,63
32,69	25,69	78,59

Durchschnitt : 78,59 % Nb_2O_5

$(Py.H)_2O$-Werte:

1 ml n/100-H_2SO_4 entspricht 0,8806 mg $(Py.H)_2O$

Tabelle 18

Einwaage mg	Titration ml n/100-H_2SO_4	$(Py.H)_2O$ mg	$(Py.H)_2O$ %
31,59	7,70	6,78	21,46
26,18	6,35	5,59	21,36
24,59	6,00	5,28	21,49
18,64	4,55	4,01	21,50
19,20	4,65	4,10	21,33
21,76	5,35	4,71	21,65
21,34	5,20	4,58	21,46

Durchschnitt : 21,47 % $(Py.H)_2O$

Die Summe aus basischem und saurem Oxid beträgt 78,59 + 21,47 = 100,06 %. Beim Pyridiniumsalz gibt es also keinen "Rest".

Die Bestimmung des Base:Säure-Verhältnisses ergibt den Wert : 21,47:176,12 / 78,59:265,82 = 0,412 : 1.

c) Analysen des Urotropiniumsalzes

Nb_2O_5-Werte:

Tabelle 19

Einwaage mg	Auswaage mg	Niobpentoxid %
51,07	30,96	60,62
17,05	10,33	60,59
21,81	13,22	60,66
17,02	10,27	60,34
17,46	10,59	60,31
26,35	15,96	60,57
18,55	11,09	60,48

Durchschnitt : 60,51 % Nb_2O_5

$(Ur.H)_2O$-Werte:

1 ml n/100-H_2SO_4 entspricht 0,373 mg $(Ur.H)_2O$

Tabelle 20

Einwaage mg	Titration ml n/100-H_2SO_4	$(Ur.H)_2O$ mg	$(Ur.H)_2O$ %
21,83	16,15	6,02	27,59
10,77	8,00	2,98	27,71
24,24	18,15	6,77	27,93
21,67	15,90	5,93	27,37
19,46	14,40	5,37	27,61
21,43	15,85	5,91	27,59

Durchschnitt : 27,63 % $(Ur.H)_2O$

Der "Rest" beim Urotropiniumsalz beträgt also 100 - (60,51 + 27,63) = 11,86 %.

Das Base:Säure-Verhältnis ist 27,63:298,40 / 60,51:265,82 = 0,407 : 1.

d) Analysen des Ammoniumsalzes

Nb_2O_5-Werte:

Tabelle 21

Einwaage mg	Auswaage mg	Niobpentoxid %
30,70	24,25	78,99
27,75	22,00	79,28
22,10	17,40	78,73
32,55	25,70	78,95
31,30	24,60	78,60
38,95	30,73	78,90
35,25	28,24	78,76
45,97	36,87	78,67
27,22	21,68	79,22

Durchschnitt : 78,90 % Nb_2O_5

$(NH_4)_2O$-Werte:

1 ml n/100-H_2SO_4 entspricht 0,2604 mg $(NH_4)_2O$

Tabelle 22

Einwaage mg	Titration ml n/100-H_2SO_4	$(NH_4)_2O$ mg	$(NH_4)_2O$ %
30,13	8,95	2,33	7,74
28,06	8,30	2,16	7,70
27,26	8,20	2,14	7,83
42,25	12,55	3,27	7,74
54,40	16,20	4,22	7,76
42,53	12,55	3,27	7,69
36,47	10,80	2,81	7,71

Durchschnitt : 7,74 % $(NH_4)_2O$

Der "Rest" beträgt also 100 - (78,90 + 7,74) = 13,36 %.

Die Berechnung des Base:Säure-Verhältnisses ergibt
7,74:52,08 / 78,90:265,82 = 0,501 : 1.

e) Analysen des Piperidiniumsalzes

Nb_2O_5-Werte:

Tabelle 23

Einwaage mg	Auswaage mg	Niobpentoxid %
23,04	15,36	66,67
15,98	10,57	66,14
13,27	8,79	66,24
21,05	14,03	66,65
17,62	11,72	66,52
19,28	12,75	66,59

Durchschnitt : 66,47 % Nb_2O_5

$(Pip.H)_2O$-Werte:

1 ml n/100-H_2SO_4 entspricht 0,9416 mg $(Pip.H)_2O$ +

Tabelle 24

Einwaage mg	Titration ml n/100-H_2SO_4	$(Pip.H)_2O$ mg	$(Pip.H)_2O$ %
32,05	10,60	9,98	31,14
19,32	6,45	6,07	31,44
34,12	11,35	10,69	31,32
30,81	10,30	9,70	31,48
24,82	8,20	7,72	31,11
29,94	9,90	9,32	31,14

Durchschnitt : 31,27 % $(Pip.H)_2O$

Der "Rest" beim Piperidiniumsalz beträgt also 100 - (66,47 + 31,27) = 2,26 %.

Das Base:Säure-Verhältnis ist 31,27:188,32 / 66,47: 265,82 = 0,664 : 1.

+Wie auf S. 29 berichtet, müßten die Piperidinwerte um relativ 1 % erhöht werden. Der Durchschnittswert wäre dann 31,58 % $(Pip.H)_2O$.

f) Analysen des Guanidiniumsalzes

Nb_2O_5-Werte:

Tabelle 25

Einwaage mg	Auswaage mg	Niobpentoxid %
19,35	10,34	53,44
16,43	8,83	53,74
18,20	9,67	53,13
30,61	16,39	53,54
18,57	9,90	53,31
17,08	9,12	53,40

Durchschnitt : 53,43 % Nb_2O_5

$(Gu.H)_2O$-Werte:

1 ml n/100-H_2SO_4 entspricht 0,227 mg $(Gu.H)_2O$

Tabelle 26

Einwaage mg	Titration ml n/100-H_2SO_4	$(Gu.H)_2O$ mg	$(Gu.H)_2O$ %
17,75	29,20	6,63	37,35
15,95	26,35	5,99	37,53
16,93	27,90	6,33	37,41
17,14	28,40	6,45	37,61
21,04	34,70	7,88	37,46
19,09	31,30	7,11	37,22
15,16	25,05	5,69	37,51

Durchschnitt : 37,44 % $(Gu.H)_2O$

Der "Rest" beim Guanidiniumsalz beträgt also 100 - (53,43 + 37,44) = 9,13 %.

Das Base:Säure-Verhältnis errechnet sich nach 37,44:136,16 / 53,43:265,82 zu 1,368 : 1.

g) Analysen des Kaliumsalzes

Nb_2O_5-Werte:

Tabelle 27

Einwaage mg	Auswaage mg	Niobpentoxid %
110,00	67,85	61,68
101,33	62,12	61,30
66,30	40,88	61,66
70,22	43,23	61,56
69,39	42,40	61,11
59,86	36,77	61,43
78,91	48,15	61,02
81,91	50,53	61,69

Durchschnitt : 61,43 % Nb_2O_5

K_2O-Werte:

1 mg $K(C_6H_5)_4B$ entspricht 0,13144 mg K_2O

Tabelle 28

Einwaage mg	$K(C_6H_5)_4B$ mg	K_2O mg	K_2O %
110,00	239,24	31,45	28,59
109,68	240,25	31,58	28,79
66,30	143,91	18,92	28,79
70,22	152,08	19,99	28,47
69,39	150,02	19,72	28,42
59,86	130,59	17,16	28,67
78,91	173,29	22,78	28,86
63,77	138,09	18,15	28,46

Durchschnitt : 28,60 % K_2O

Der "Rest" beim Kaliumsalz beträgt also 100 - (61,43 + 28,60) = 9,97 %.

Das Base:Säure-Verhältnis ist 28,60:94,20 / 61,43: 265,82 = 1,314 : 1.

Tabelle 29

Wertepaare zu den Abb.5 und Abb.6 (S. 25/26)

Verbrauch an n/10-KOH (ml)	Leitwert von H_2SO_4 + NH_3	Leitwert von H_2SO_4 + Pyridin
0,8	58,9	90,0
0,9	52,4	81,6
1,0	46,0	73,6
1,1	39,4	65,7
1,2	33,2	58,0
1,3	27,0	50,0
1,35	23,8	
1,4	21,2	42,0
1,45	18,6	
1,5	18,7	34,3
1,55	18,8	
1,6	19,0	28,0
1,65	19,1	
1,7	19,0	25,0
1,8	19,1	24,2
1,9	19,3	24,0
2,0	19,5	24,0
2,1	20,0	24,1
2,2	20,5	24,4
2,3	21,2	25,4
2,4	22,7	26,7
2,5	25,4	28,0
2,6	28,5	29,5
2,7	32,0	31,5
2,8	37,5	33,6
2,9		36,0
3,0	48,7	39,0
3,1		42,0
3,2	61,2	45,5
3,3		49,0

Tabelle 30

Meßreihe Dioxan/Piperidin/Wasser bei 20°C

% Wasser	Skalenteile	DK-Wert
0	301	2,24
0,625	424	2,41
1,25	560	2,62
1,875	688	2,83
2,50	829	3,04
3,125	964	3,26
3,75	1100	3,48
4,375	1250	3,71
5,0	1428	3,98
5,625	1600	4,25
6,25	1750	4,51

X. Schrifttum

(1) BERTIN,C.
Analytica chim. Acta (Amsterdam) 7, 105 (1952)

(2) BRADLEY,D.C., CHAKRAVARTI,B.N. and WARDLAW,W.
J. chem. Soc. (London) 1956, 2381 (1956)

(3) DAVIES,W.H. and MC GEE,L.L.
J. chem. Soc. (London) 1956, 679 (1956)

(4) DRAGENDORFF,G.
in: "Die gerichtliche chemische Ermittlung von Giften", S.111 (1895)
siehe FEIGL,F. "Qualitative Analysis by Splot Tests", 3.Auflage, S.324
Elsevier Publishing Company, Inc. (1947)

(5) FUCHS, J. Dissertation Freie Univers. Berlin (1960)

(6) HELLER,G. Diplomarbeit Freie Univers. Berlin (1960)

(7) HOLTZBERG,F., REISMAN,A. and BERKENBILT,M.
J. Amer. chem. Soc. 79, 2040 (1957)

(8) HÜTTIG,G.F. und KÖNIG,A.
Z. anorg. allg. Chem. 193, 93 (1930)

(9) JAHR,K.F. und FUCHS,J.
Z. Naturforschg. 14b, 470 (1959)

(10) JAHR,K.F. und FUCHS,J.
Z. Naturforschg. 14b, 471 (1959)

(11) JANDER,G. Z. angew. Chem. 41, 202 (1928)

(12) KATZOFF,S. and ROSEMAN,R.
J. Amer. chem. Soc. 58, 1785 (1936)

(13) KLAGES,F.
"Lehrbuch der organischen Chemie", I.Band, 2.Hälfte, S.540, Walter de Gruyter-Verlag (1953)

(14) KNOP,J. und KUBELKOWA-KNOPOWA,O.
Z. analyt. Chem. 122, 183 (1941)

(15) LAPITZKI,A.W.
Wesstnik Mosskowskogo Uniwerssiteta (Serie Math.,Mechan.,Astronom.,Physik,Chem.)
(Nachr. Mosk. Univ.) 13, 121 (1958)

(16) LAPITZKI,A.W., SSIMANOW,Ju.P. u JARENBASCH,J.
Shurnal Fisitschesskoi Chimii
(J. phys. Chem.) 26, 56 (1952)

(17) LEHNE,M. et GOETZ,H.
Bull. Soc. chim. France 1961, 334 (1961)

(18) LUND,H. und BJERRUM,J.
Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 210 (1931)

(19) MARCKWALD,W. und STRUVE,F.
Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 458 (1922)

(20) NEBELUNG,A. Diplomarbeit Freie Univers. Berlin (1962)

(21) OEHME,F. "Dielektrische Meßmethoden", S.94
(Monographien zu "Angewandte Chemie"
und "Chemie-Ingenieur-Technik" Nr.70) (1958)

(22) PUMMERER,R. und HOFMANN,J.
Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1256 (1923)

(23) RAFF,P. und BROTZ,W.
Z. analyt. Chem. 133, 241 (1951)

(24) RAMSAY, H. Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 4386 (1908)

(25) ROHMER,R. et GUERCHAIS,J.E.
Bull. Soc. chim. France 1961, 324 (1961)

(26) RUFF,O. und THOMAS,F.
Z. anorg. allg. Chem. 156, 213 (1926)

(27) SPITZYN,V.I. u LAPITZKI,A.W.
Shurnal Prikladnoi Chimii
(J. angew. Chem.) 26, 117 (1953)

(28) SPITZYN,V.I. u SCHAWROWA,N.N.
Shurnal Obschtschei Chimii
(J. allg. Chem.) 26, 1258 (1956)

(29) SÜE,P. Ann. Chimie 7, 493 (1937)

(30) WEISS,Al., MICHEL,E. und WEISS,Ar.
Angew. Chem. 73, 707 (1961)

(31) WERNET,J. Z. anorg. allg. Chem. 267, 213 (1952)

Diese Dissertation wurde von November 1960 bis Juni 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. J a h r durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr. K. F. J a h r , auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, herzlich danken. Durch sein reges Interesse und seine ständige Unterstützung wurde sie weitgehend gefördert.

Auch Herrn Dr. J. F u c h s danke ich für viele wert= volle Hinweise.

L e b e n s l a u f

Am 4. Juli 1935 wurde ich, Gert H e l l e r, Sohn des Direktors und Professors beim Bundesgesundheitsamt, Dipl.-Chemiker Dr. phil. Arnold Heller, in Berlin-Lankwitz geboren. Nach der Einschulung am 8. September 1941 besuchte ich die Mühlenauschule in Berlin-Dahlem, die Volksschulen in Tempelburg/Pommern und Fissau/Holstein, die Johann-Heinrich-Voß-Schule in Eutin und die Schadow-Schule in Berlin-Zehlendorf, in der ich am 4. März 1954 die Reifeprüfung bestand. Am 25. Mai 1954 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert, legte am 9. Januar 1958 die Diplomvorprüfung und am 31. Oktober 1960 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab.

Nachdem ich mich schon in meiner Diplomarbeit "Über Versuche zur Darstellung von Niob-(V)-säureestern" unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr mit den Problemen der Veresterung des Niobpentoxides beschäftigt hatte, begann ich im November 1960 mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Broser, Engel, Jahr, Kohler, Lassen, Lautsch, Lorenz, Manecke, Mehnert, Plieth, Reuter, Richter, Schenk, Stranski, Ueberreiter, Vetter und Wiesenberger.